NOTIZIARIO
SULLE MALATTIE DELLE PIANTE

ORGANO DELLA SOCIETÀ ITALIANA DI FITOIATRIA

N. **56** *(N. S.* **35***)*

NOTIZ. MAL. PIANTE

ISTITUTO BOTANICO DELL' UNIVERSITÀ DI PAVIA
1961

COMMONWEALTH MYCOLOGICAL
10 JUL 1961

NOTIZIARIO SULLE MALATTIE DELLE PIANTE

Organo della SOCIETA' ITALIANA DI FITOIATRIA

NORME PER LA COLLABORAZIONE

Il *Notiziario* esce usualmente in quattro fascicoli all'anno. Pubblica, oltrechè le memorie e i rendiconti dei Convegni e delle Riunioni sociali, gli atti delle varie Commissioni create in seno alla S.I.F. e le note e memorie originali redatte dai soci in regola con i doveri sociali, senza carico di spese nei limiti che verranno fissati dalla Giunta Direttiva in base alla disponibilità finanziaria della Società. Rimangono comunque a carico degli Autori il costo delle illustrazioni, delle tabelle e di quanto altro esula della normale composizione; anche gli estratti sono a carico degli Autori.

I manoscritti debbono essere preventivamente approvati dal Segretario o dal Presidente o dai Vice-Presidenti della Giunta Direttiva. Vengono inviate all'Autore per la revisione soltanto le prime bozze, che debbono essere ritornate alla Redazione del *Notiziario* (Casella Postale 165, PAVIA) entro una settimana dalla recezione, dopodichè si procederà alla correzione d'ufficio.

E' tassativamente richiesto un breve riassunto in lingua italiana od uno in una lingua straniera, preferibilmente inglese. La bibliografia è ordinata alfabeticamente per nome di Autore; si richiedono possibilmente le citazioni bibliografiche con i titoli completi dei lavori. Le abbreviazioni dei titoli delle riviste citate sono quelle adottate dalle « Review of Applied Mycology » e « Review of Applied Entomology ».

ABBONAMENTO ANNUALE (ALMENO QUATTRO FASCICOLI):

Il *Notiziario* è inviato gratuitamente solo ai Soci d' Onore oltrechè ai Soci Collettivi.

PER I SOCI

Italia	Estero
L. 2.500	L. 3.000

nella qual somma è inclusa la quota di associazione alla S.I.F.

Per abbonamenti e cambi e per la pubblicità rivolgersi alla Presidenza o alla Segreteria della S. I. F., Cas. post. 165 - PAVIA

Autorizz. Trib. di Pavia in data 13 luglio 1953

Direttore responsabile: Prof. R. CIFERRI

TIPOGRAFIA POPOLARE S. R. L. - VIA REZIA, 11

NOTIZIARIO

SULLE MALATTIE DELLE PIANTE

ORGANO DELLA SOCIETÀ ITALIANA DI FITOIATRIA

N. 56 (*N.S.* 35)

INDICE

CIFERRI R. – Sinergismo tra Zineb e TMTD (Thiram) . . . . Pag. 3

ROTA P. – Alterazioni su vite da Acari Tetranichidi e da degenerazione infettiva . . . . . » 21

CIFERRI R. – L'« acinellatura » dell'uva in relazione alla criptocarenza di boro. - Nota preliminare . . . . . » 25

SCARDAVI A. – Sull'efficacia anticrittogamica di alcune miscele di fungicidi organici in prove di laboratorio . . . . . » 33

CIFERRI R., SCARDAVI A. e TRIVELLI RICCI P. – Modificazioni del potere antifungino dei formulati a base di Zineb dopo due a sei anni d'immagazzinamento . . . . . » 59

PAVIA

TIPOGRAFIA POPOLARE S. R. L. - VIA REZIA, 11

1961

SINERGISMO TRA ZINEB E TMTD (THIRAM) [1]

R. CIFERRI

Nel quadro delle ricerche sull'efficacia di miscele di anticrittogamici organici di sintesi, tra di loro e in presenza di sali di rame, di cui allo studio pubblicato da CORTE e GRANDI (1958), la nostra attenzione si è rivolta all'associazione «Zineb» (etilen-bis-ditiocarbamato di zinco) e « TMTD » o « Thiram » (tetrametil-tiuramdisolfuro), quale sinergico e con altri vantaggi rispetto all'impiego dei due componenti presi isolatamente.

TECNICA DI ESECUZIONE DELLE PROVE

La tecnica impiegata è stata quella d'uso corrente nei nostri laboratori, e per la cui descrizione rimandiamo al già citato lavoro di CORTE e GRANDI (1958), nonchè a quelli successivi di GRANDI, CORTE e CIFERRI (1958) e di GRANDI e CIFERRI (1959).

L' esame dell' attività biologica in laboratorio delle miscele tra Zineb e TMTD, è stata preceduta, come di consueto, dal saggio preliminare dell'attività anticrittogamica dei tre componenti presi isolatamente, adottando, come funghi-teste, le specie etichettate come *Stemphilium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp. (*sarcinaeforme*), ceppi morfologicamente assai vicini — sebbene non identici — ma a diverse sensibilità rispetto agli anticrittogamici, soprattutto organici. Per lo Zineb si sono confermati i dati precedentemente acquisiti (vedi la prima pubblicazione citata), mentre per il TMTD i dati sono qui riportati per la prima volta.

Lo Zineb usato è stato il « Dithane Z-78 » al 65 % della Filital; il TMTD è stato l'«Arasan SF-X» al 75 % della Du Pont de Nemours.

Nelle figure n. 1 e 2 si danno le rappresentazioni grafiche degli andamenti dell'attività anticrittogamica di ognuno dei tre prodotti che entrano a far parte delle due mescolanze, sia per lo *Stemphylium* che per il *Macrosporium*. Nella tabella n. 1 gli stessi andamenti sono riassunti nei loro punti cardinali (DL_{50} e DL_{95}).

---

[1] Lavoro effettuato dal Gruppo di studio per i prodotti fitoiatrici del C.N.R.

TABELLA N. 1

Prospetto delle DL_{50} e DL_{95} dei singoli anticrittogamici saggiati con *Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp.

Prodotto	Fungo-teste			
	Stemphylium		*Macrosporium*	
	DL_{50}	DL_{95}	DL_{50}	DL_{95}
Zineb (al 65 % di p. a.)	19,0	125	19,0	140
TMTD (al 97 % di p. a.)	7,2	72	7,2	60

Osserviamo che la polimodalità della curva d'azione del TMTD, messa in luce per la prima volta da DIMOND e collab. (1941), e quindi ripetutamente confermata, non si è rivelata nelle rette d'azione da noi tracciate su carta di probabilità, ove la curva avrebbe dovuto tradursi in una spezzata: il tracciamento della retta in base ai dati osservati non ha rivelato alcuna difficoltà. Attribuiamo questo fatto all'applicazione del fattore di correzione dei dati rilevati in base alla lunghezza media dei tubuli germinativi (vedi, in merito, BERTOSSI e CIFERRI, 1950) che porta quasi sempre ad un'attenuazione delle cuspidi e quindi ad un addolcimento (« smoothing ») delle curve, cioè ad una più facile rettificazione (1).

Per la ricerca delle proporzioni o rapporti dei due costituenti che, mescolati, inducono un sinergismo, e la misura di questo, si è impiegato il metodo descritto nel primo dei lavori citati, e che qui riassumiamo.

(1) In numerose prove (inedite) effettuate negli scorsi anni con « Polvere Caffaro » (ossicloruro doppio di rame e calcio), avevamo osservato che, su carta di probabilità, la retta d'efficacia si può tradurre in una spezzata con angolo di varia apertura sino ad una retta reale a seconda: 1) del fungo-teste impiegato; 2) della tecnica per la germinazione dei conidi usata; 3) delle modalità di rilevamento e 4) dei fattori di correzione della germinabilità impiegati.

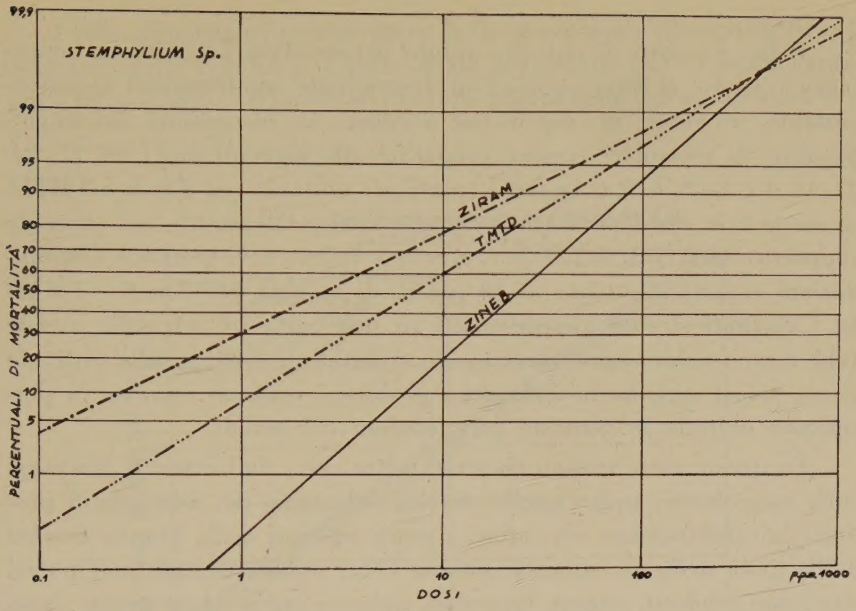


Fig. 1

Rette d'azione dello Zineb e del TMTD (Thiram) sullo *Stemphylium* (Ziram quale teste).

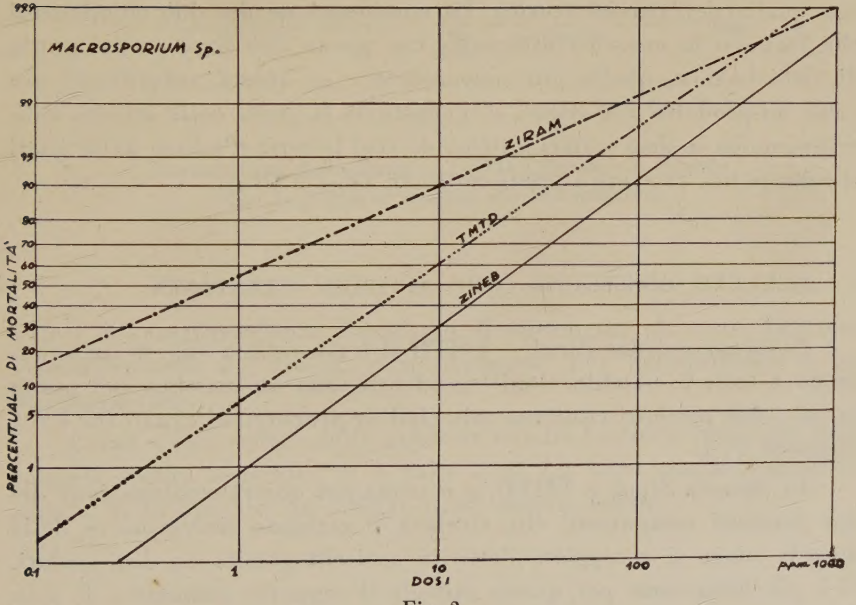


Fig. 2

Rette d'azione dello Zineb e del TMTD (Thiram) sul *Macrosporium* (Ziram quale teste).

I due prodotti di cui si è voluto determinare l'attività in mescolanza tra loro, si sono associati in determinate combinazioni a somma costante, preparate in sospensione acquosa. Le sospensioni dei singoli prodotti da mescolare si sono preparate alle seguenti dosi: 30, 27, 24, 21, 18, 15, 12, 9, 6, 3, 0 (p.p.m.) (parti per milione) per Zineb e TMTD, in modo tale che i prodotti si trovassero rispettivamente nel seguente rapporto: 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, ..., 3/7, 2/8, 1/9, 0/10. Le determinazioni si sono effettuate su 30 p.p.m. di miscela per Zineb + TMTD ed i risultati si sono rappresentati su una carta in cui, sulle ascisse (che hanno valori equidistanti) sono riportate le dosi, e sulle ordinate (i cui valori seguono la scala dei « probits ») vengono espresse in percentuali corrette le mancate germinazioni dei conidi.

Su queste carte si sono riportati, oltre che i dati ottenuti dai saggi sulle mescolanze, anche quelli ricavati dal saggio dei due singoli prodotti in cambinazione ed, infine, i punti ottenuti dalla somma teorica dell'attività della mescolanza, somma che è stata calcolata nell'ipotesi che i due prodotti, sempre mescolati, agissero indipendentemente l'uno dall'altro. Una volta tracciata la retta d'azione e calcolate colle tavole di Davis (cfr. Bertossi, 1957), la significatività delle differenze, si è potuto mettere a confronto la retta dell'attività reale della mescolanza con quella dell'attività teorica. La combinazione dei due componenti che fornisce la massima differenza tra queste due linee è, dal punto di vista tecnico, quella più conveniente e su questa, considerata ora come un prodotto a sè stante, si è effettuata la prova della attività anticrittogamica in dosi scalari, ottenendo così le rette d'azione dalle quali si sono potuti ricavare i punti cardinali DL_{50} e DL_{95}.

1. - RISULTATI CONSEGUITI COME ATTIVITA' ISTANTANEA

Nella mescolanza Zineb + TMTD si è riscontrato (fig. 3) un sinergismo a tutte le combinazioni considerate, con un massimo nel punto in cui i due prodotti risultano miscelati in proporzioni eguali tra loro; rapporto 1 : 1.

La miscela Zineb e TMTD, si è scelta per questa combinazione dei due prodotti componenti che rivelava il massimo sinergismo e della miscela stessa si è saggiata l'attività anticrittogamica in dosi scalari. Si è già detto come per questa miscela il rapporto ottimale è 1 : 1 in quanto, come si può osservare dalla fig. 3, è alla dose di 15 parti di un prodotto e 15 dell'altro dove si realizza la massima attività.

I dati riguardanti questa parte delle prove sono riportati schematicamente nella tabella n. 2 sulla quale compaiono pure i punti cardinali (DL_{50} e DL_{95}) relativi ai prodotti componenti la mescolanza e i

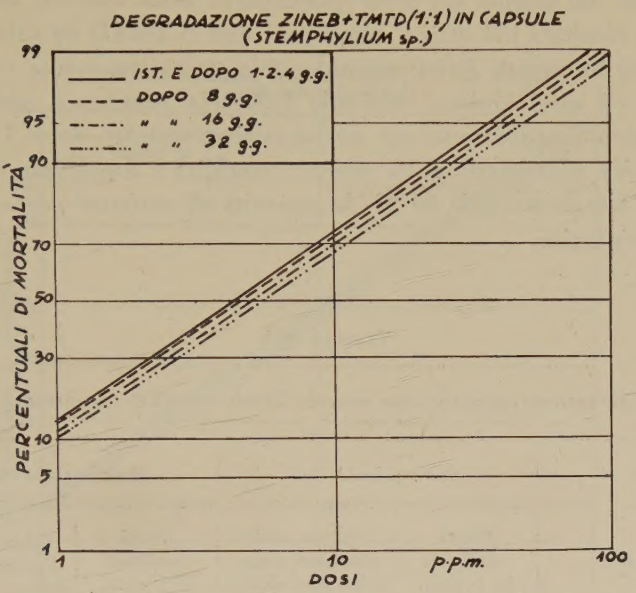


Fig. 3

Degradazione dello Zineb + TMTD (Thiram) in capsule dopo 1 - 32 giorni rispetto allo *Stemphylium*.

valori del corrispondente sinergismo. Graficamente gli stessi dati sono riprodotti nelle fig. 5 e 6, rispettivamente per *Stemphylium* e per *Macrosporium*.

Come si può vedere dalla suddetta tabella l'attività fungicida della miscela risulta superiore di *4* volte e di *1,9* volte quella, rispettivamente, dello Zineb e del TMTD, presi singolarmente.

2. - RISULTATI CONSEGUITI COME ATTIVITA' NEL TEMPO

Stabilito quindi che esiste un sinergismo tra Zineb e TMTD e calcolatane pure la misura, si è voluto seguire il comportamento di questa mescolanza sotto l'azione della incessante alternanza di secco e umido, in funzione del tempo. Un certo quantitativo della miscela, nella combinazione risultata più attiva, e così pure per il TMTD da solo, si sono allora posti in capsule Petri, inumidendolo quotidianamente con acqua distillata, ed osservandone non solo l'efficacia istantanea, cioè subito dopo la loro preparazione, ma anche periodicamente dopo 1, 2, 3, 8, 16, 32 giorni, prelevando dalla massa, inumidita e conservata in termostato alla temperatura di 30° C, la quantità di sostanza necessaria per il saggio biologico.

TABELLA N. 2

Attività anticrittogamica della miscela Zineb + TMTD (rapporto 1 : 1)

Prodotti	*Stemphylium*			*Macrosporium*		
	Punti cardinali in p.p.m.		Quante volte l'attività reale della mescolanza supera quella dei singoli componenti	Punti cardinali in p.p.m.		Quante volte l'attività reale della mescolanza supera quella dei singoli componenti
	DL_{50}	DL_{95}		DL_{50}	DL_{95}	
TMTD	7,2	72	*1,9* volte	7,2	60	*1,8* volte
Zineb	19,0	125	*4,0* volte	19,0	140	*4,4* volte
TMTD + Zineb (attività teorica)	12,0	100	*2,8* volte	12,0	93	*2,9* volte
TMTD + Zineb (attività reale)	4,2	36	—	4,2	31	—

Il prelevamento della miscela, e solo per questa (non cioè per la pasta di TMTD) per la esecuzione periodica degli esami, oltre che con la tecnica ora descritta, è stato eseguito anche con una modalità diversa

effettuando quindi per questa mescolanza due replicazioni. Infatti anzichè preparare una massa di sostanza che contenesse nella combinazione più attiva i due prodotti (Zineb e TMTD) e prelevare con pesata la quantità necessaria ad ogni saggio, in questo caso si sono preparate tante capsule Petri (contenenti già il peso giusto della miscela neces-

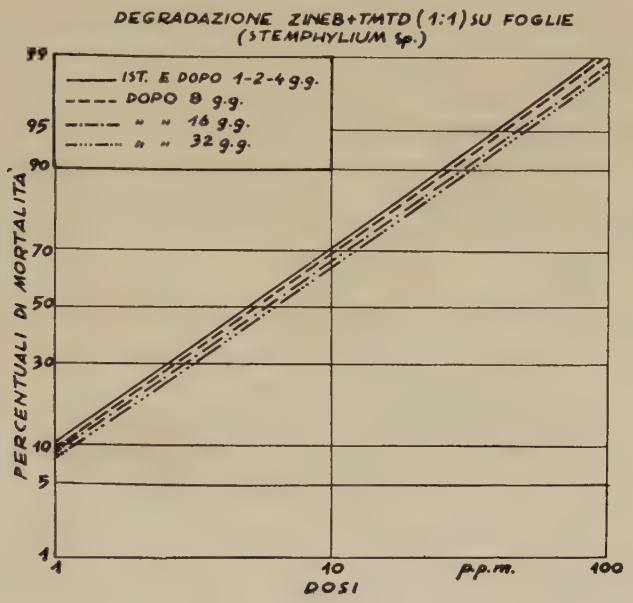


Fig. 4

Degradazione dello Zineb + TMTD (Thiram) in capsule dopo 1 - 32 giorni rispetto al *Macrosporium*.

saria ad ogni prova) quante sarebbero state le osservazioni (cioè 7 in tutto compresa quella al tempo zero). Dette capsule si sono poste in termostato a 30° C e via via che si faceva un'osservazione si usava l'intero contenuto di una capsula.

Nella tabella n. 3 sono riportati numericamente i dati e gli elementi per giudicare l'attività fungicida in funzione del tempo per le condizioni di prova (in laboratorio e all'aperto).

In questa tabella manca il confronto tra la degradazione della miscela e quella del TMTD da solo; non abbiamo ritenuto opportuno riportare i dati sulla degradazione di quest'ultimo composto in quanto

praticamente non esiste; infatti al 32° giorno dalla preparazione (come del resto anche nelle osservazioni intermedie) l'azione fungicida della miscela si è conservata in tutta la sua intensità come se fosse stata preparata all'istante. Per quanto poi riguarda la degradazione nel tempo dello Zineb rimandiamo al citato lavoro di Grandi e collab. (1958).

Dalla osservazione della prima parte di questa tabella (quella sinistra) risulta che la degradazione dopo 32 giorni dall'inizio della prova, per la mescolanza conservata in capsule, assume un valore limitato. L'attività passa infatti da un valore con indice 100 (valore istantaneo) a quello con indice 81 - 76 (in media 79). Se ora si considera la degradazione dal punto di vista dell'andamento, e questo si rileva dalle colonne degli indici relativi, si vede che fino al 4° giorno dalla preparazione della pasta non si ha affatto degradazione; essa compare solamente all' 8° giorno e prosegue sino al 32° con ritmo regolare.

Tabella n. 3

TMTD + Zineb

Osservazioni	in capsula						su foglie					
	Punti cardinali		Indici di degradazione rispetto all'attività iniziale		Indici di degradazione relativi		Punti cardinali		Indici di degradazione rispetto all'attività iniziale		Indici di degradazione relativi	
	per la: DL_{50}	DL_{95}	per la: DL_{50}	DL_{95}	per la: DL_{50}	DL_{95}	per la: DL_{50}	DL_{95}	per la: DL_{50}	DL_{95}	per la: DL_{50}	DL_{95}
istantaneamente	5,0	39	100	100	100	100	4,2	36	100	100	100	100
dopo 1 giorno	5,0	39	100	100	100	100	4,2	36	100	100	100	100
dopo 2 giorni	5,0	39	100	100	100	100	4,2	36	100	100	100	100
dopo 4 giorni	5,0	39	100	100	100	100	4,2	38	100	95	100	95
dopo 8 giorni	5,4	43	93	96	93	96	4,4	40	95	90	95	95
dopo 16 giorni	5,8	46	86	85	93	93	4,8	40	88	82	92	91
dopo 32 giorni	6,2	51	81	76	94	90	5,4	50	78	72	89	88

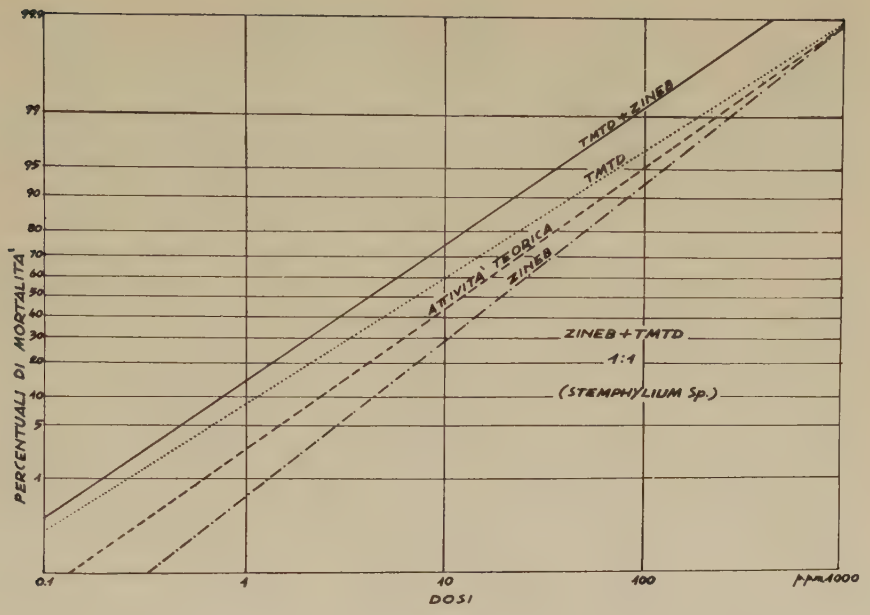


Fig. 5

Attività teorica e reale dello Zineb + TMTD (Thiram) su *Stemphylium*. Dosi 1 : 1.

3. - ESAME DELLA MISCELA ZINEB E TMTD IN CONDIZIONI NATURALI ALL'ISTANTE E NEL TEMPO

La mescolanza Zineb + TMTD è stata saggiata pure con un metodo che, seppure in tutte le sue fasi non realizza le condizioni naturali, si può considerare più vicino alle condizioni d'uso in campagna e in buona parte ne rispecchia le condizioni.

La mescolanza preparata nella combinazione più attiva, è stata sospesa in acqua nella quantità minima necessaria per la nebulizzazione e si è distribuito, coll'aiuto di un nebulizzatore a pressione d'aria; sulla parte aerea di piante di vite scelte tra le più uniformi come vegetazione. Sulle foglie si sono ripetuti tre trattamenti per assicurare un buon ricoprimento della superficie fogliare. Dalle foglie poi si è prelevato coll'aiuto di uno spazzolino, secondo il piano di osservazione (cioè dopo 1, 2, 4, 8, 16 e 32 giorni), un certo quantitativo del residuo deposto. I prelevamenti della mescolanza (in pratica la raccolta di

alcune foglie: 6, 10) furono effettuati nelle prime ore del pomeriggio del giorno antecedente il saggio biologico. La sostanza così ottenuta fu posta in un essicatore a cloruro di calcio per circa 15 ore per avere tutta la massa con lo stesso grado di umidità; dopodichè di questo residuo se ne pesò la quantità necessaria per il saggio « in vitro ».

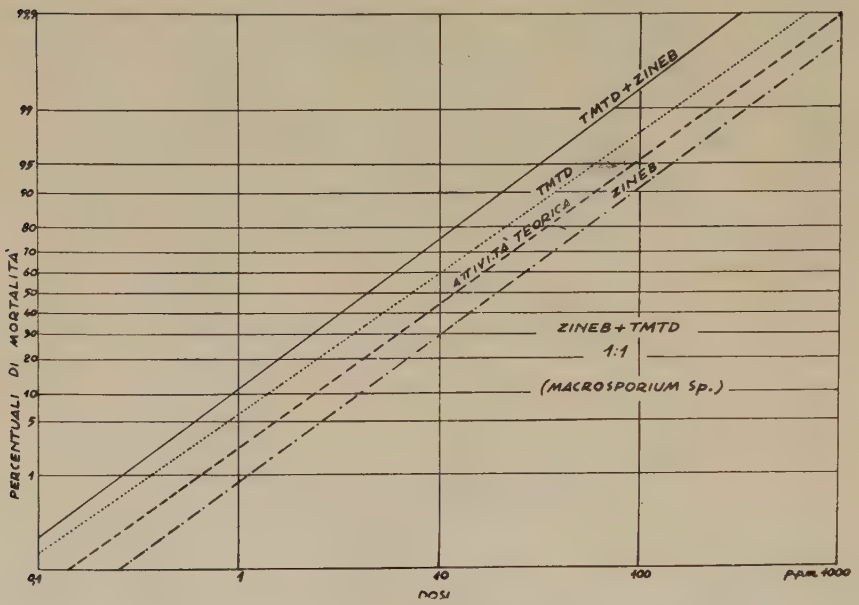


Fig. 6

Attività teorica e reale dello Zineb + TMTD (Thiram) su *Macrosporium*. Dosi 1 : 1.

Da questo punto in avanti la tecnica impiegata è la stessa di quella adottata per le prove condotte in laboratorio, ed anche in questo caso le osservazioni si sono susseguite con gli stessi intervalli delle prove in capsule Petri.

I risultati di questa fase delle prove sono stati raggruppati in forma schematica nella seconda parte della tabella n. 3 (a destra). In essa si osserva che la degradazione assoluta (dal rilievo istantaneo a quello effettuato alla fine della prova) è leggermente superiore a quella che si è verificata per la prova di laboratorio. Infatti mentre per queste ultime condizioni l'indice di degradazione, come si è visto, dal valore

100 passa al valore medio di 78, nel caso della degradazione su foglie lo stesso indice passa dal valore *100* a quello *78*, *72* (media *75*).

Dalla stessa tabella si ha inoltre modo di rilevare come la degradazione all'aperto si manifesti in leggero anticipo rispetto a quella che si determina in laboratorio. Infatti in questo caso, seppure leggero, un abbassamento dell'attività si nota sin dal 4° giorno. Anche qui comunque dal 4° al 32° giorno la degradazione procede con ritmo regolare.

Graficamente questi risultati sono riprodotti nelle figure da 7 a 10.

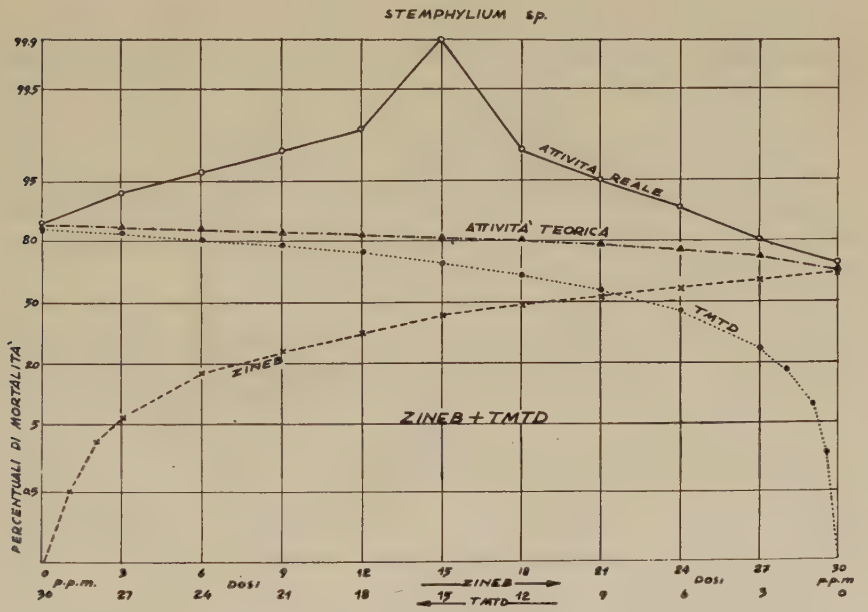


Fig. 7

Attività teorica e reale dello Zineb + TMTD (Thiram) su *Stemphylium*. Dosi crescenti e decrescenti.

4. – PROVE DI LOTTA ANTIPERONOSPORICA IN CAMPAGNA NEL 1958 E 1959

Dati i risultati incoraggianti ottenuti nelle precedenti prove, si è stabilita nel 1958 una prima prova orientativa di campagna contro la peronospora della Vite (*Plasmopara viticola*) a tre dosi della miscela Zineb + TMTD 1 : 1, e cioè 150 g/hl d'acqua; 100 g/hl d'acqua e 50 g/hl d'acqua impiegando Zineb « Dithane Z-78 » della Filital e

TMTD della Du Pont de Nemours. Per ognuna delle dosi si sono trattate 20 viti (per lo più di Croatina) nell' Oltrepò Pavese. Le viti testimone, nello stesso vigneto, pure in numero di 20, sono state trattate con Dithane Z-78 alla dose uniforme di 200 g/hl d'acqua.

Tra Aprile e Luglio 1958 si sono effettuati in tutto 9 trattamenti antiperonosporici con i prodotti suddetti, alternati a 5 trattamenti antioidici con zolfo bagnabile ordinario, allorchè è stato necessario.

Tutti i trattamenti sono stati effettuati con le stesse pompe irroratrici a motore e a spalla da uomini pratici di tali lavori.

Le prove di campagna sono state riportate nel 1959 ove, in tre diverse località dell' Oltrepò Pavese, sono stati scelti tre vigneti, uno prevalentemente di « Croatina », uno di « Barbera » anche con « Croatina » ed uno di uve bianche.

Dati i risultati ottenuti nel 1958, si è usata la miscela Zineb + TMTD (1 : 1) alla dose uniforme di 100 g/hl d'acqua; testimone è stato lo stesso tipo di Zineb (Dithane X-78 della Filital) alla dose di 200 g/hl. Le condizioni delle prove sono così riassunte:

Vigneto A 1959 — 10 trattamenti antiperonosporici e 5 antioidici tra Aprile e Luglio. Rilievi su 20 viti.

Vigneto B 1959 — 8 trattamenti antiperonosporici e 6 antioidici tra Aprile e Luglio. Rilievi su 15 viti.

Vigneto C 1959 — 12 trattamenti antiperonosporici e 5 antioidici tra Aprile e Luglio. Rilievi su 12 viti.

Sia per le prove del 1958 che per quelle del 1959 i rilievi dell'efficacia antiperonosporica sulle foglie di vite si sono effettuati col metodo visuale, secondo gli « standards » di frequenza ed ampiezza delle macchie peronosporiche fogliari da noi adottati e che va da 0 = infezione nulla; per 1 = tracce; 2 = lieve; 3 = mediane; 4 = forte a 5 = fortissima, secondo lo spazio della lamina fogliare occupato dalle macchie al momento del rilievo. Le letture sono state eseguite su 5-7 foglie mediane di ogni tralcio di ogni vite, cioè su 60-100. Non è stata considerata la peronospora del grappolo, foglia circa per ogni pianta di ogni prova, non essendoci differenze tra trattamenti e testimoni.

Poichè nelle prove del 1958 si era osservata una maggiore resistenza delle uve trattate con Zineb + TMTD alla « muffa grigia » (*Bo-*

trytis cinerea), nelle prove del 1959 si è tenuto conto anche di questo fatto, conservando 1-2 grappoli d'uva per vite di ognuna delle prove in un locale caldo-umido e buio, e conservando pure, nello stesso ambiente, altrettanti grappoli di uva trattati col solo Zineb. La valuta-

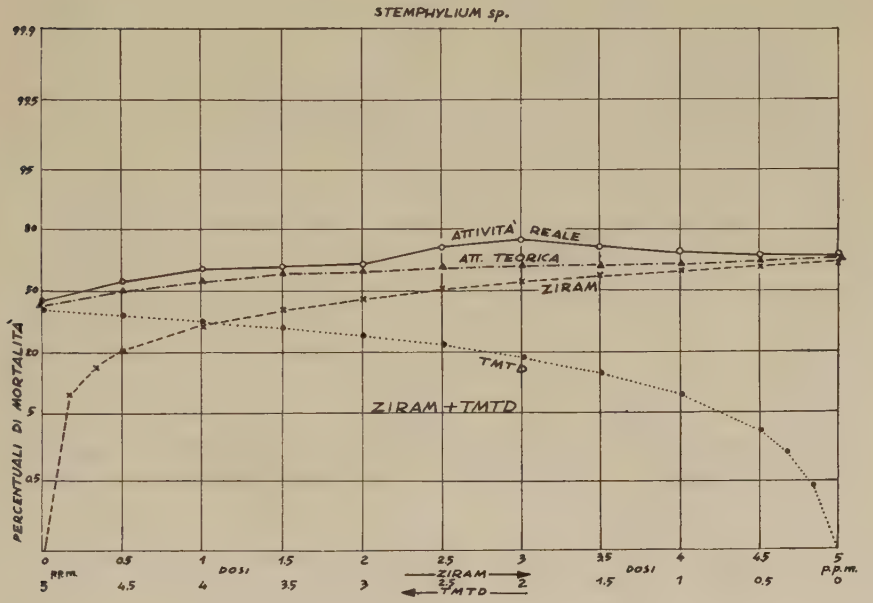


Fig. 8

Attività teorica e reale dello Ziram + TMTD (Thiram) su *Stemphylium* (per confronto). Dosi crescenti e decrescenti.

zione della intensità dell'infezione di « muffa grigia » si è fatta ad occhio, giudicando dalla diffusione e lo sviluppo della muffa stessa.

I risultati sono espressi nella tabella n. 4.

La differenza tra Zineb + TMTD alle dosi di 150 g/hl e di 100 g/hl rispetto allo Zineb 200 g/hl sono statisticamente significative. Sono invece statisticamente significative al livello $P = 0,05$ le differenze tra Zineb + TMTD alla dose di 50 g/hl rispetto allo Zineb 200 g/hl.

Anno 1958: Miscela Zineb + TMTD 150 g/hl

I rilievo (26 aprile):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,17
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,13
II rilievo (14 maggio):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,20
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,24
III rilievo (26 giugno):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,11
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,12

Anno 1958: Miscela Zineb + TMTD 100 g/hl

I rilievo (26 aprile):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,10
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,13
II rilievo (14 maggio):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,26
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,24
III rilievo (26 giugno):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,15
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,12

Anno 1958: Miscela Zineb + TMTD 50 g/hl

I rilievo (26 aprile):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,31
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,13
II rilievo (14 maggio):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,49
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,24
III rilievo (26 giugno):		
a) Miscela Zineb + TMTD	= Indice d'infezione fogliare	0,26
b) Testimone Zineb 200 g/hl	= » » »	0,12

Anno 1959: Miscela Zineb + TMTD 100 g/hl				
Vigneto	Rilievo	al	Indice d'infezione	
			Miscela Zineb + TMTD	Teste Zineb 200 g/hl
A	I	7 aprile	0,19	0,18
»	II	10 maggio	0,21	0,24
»	III	14 giugno	0,13	0,16
»	IV	3 luglio	0,23	0,20
B	I	11 aprile	0,07	0,11
»	II	16 maggio	0,19	0,22
»	III	24 giugno	0,21	0,21
C	I	4 aprile	0,19	0,22
»	II	12 maggio	0,25	0,22
»	III	21 giugno	0,20	0,19
»	IV	1 luglio	0,23	0,24

Le differenze di effcacia tra Zineb + TMTD e il testimone Zineb non sono statisticamente significative.

EFFICACIA CONTRO LA MUFFA GRIGIA

Nelle prove del 1958 (e assai più manifestamente in quelle del 1959) effettivamente la miscela Zineb + TMTD ha indotto, sulle uve, ad una maggiore resistenza verso la « muffa grigia » (*Botrytis cinerea*), evidente ad occhio, ma mal valutabile con cifre.

CONCLUSIONI E RIASSUNTO

1) Nella mescolanza di Zineb + TMTD si ha sinergismo rispetto ai due singoli prodotti componenti specialmente quando essi si trovano nel rapporto 1 : 1. In questo caso l'attività anticrittogamica della miscela è rispettivamente 4 volte ed 1,9 volte maggiore di quella dello

Zineb e del TMTD e di 2,8 volte rispetto alla somma teorica dell'attività anticrittogamica dei due componenti per lo *Stemphylium*. Valori molto vicini si sono ottenuti con il *Macrosporium*.

2) Per ciò che riguarda la degradazione nel tempo di questa miscela si nota che essa è lieve, sia che detta miscela sia conservata in laboratorio, sia che sia mantenuta all'aperto su foglie di vite. Gli indici, infatti, al 32° giorno dall'inizio della prova subiscono una flessione del solo 25 % circa. I dati tratti dalle due condizioni di prova non differiscono molto tra loro, sebbene all'aperto la degradazione sia leggermente superiore e lievemente più rapida in quanto forse inizia un po' prima.

3) L prove in campagna effettuate nel 1958 e nel 1959 confermano che la dose utile d'impiego della miscela Zineb + TMTD è 100 g/hl (50 g Zineb + 50 g TMTD), che equivale a 200 g/hl di Zineb.

4) Si è osservato che la miscela ha una sensibile azione preventiva nei riguardi della « muffa grigia » (*Botrytis cinerea*), i cui attacchi, generalmente forti sulle uve di viti protette con Zineb, costituiscono un punto debole di quest'ultimo anticrittogamico.

5) Questi risultati sono da mettere in relazione con quelli di Corte e Grandi (1958), nonchè con quelli di Kovács (1960) [1].

SUMMARY

The fungicidal (and fungistatic) effect of the mixture Zineb + Thiram (TMTD) has been studied, either in laboratory and at open air on grape vine leaves and on field tests.

Mixing both chemicals 1 : 1, the effect on *Stemphylium sarcinaeforme* is evidently synergistic, being 2,8 times greater than the theoretical sum of the components effectiveness. With *Macrosporium* sp. the result is almost the same.

A slight degradation in laboratory and at open air has been observed up to the 32th day. At the end of the experiences, the weathering has been about 25 %. The degradation at open air is slightly quicker than in the laboratory.

[1] Nel 1958 pure noi studiammo il sinergismo d'azione tra Zineb (e Ziram) e polisolfuro di bario (e di calcio), giungendo a conclusioni comparabili con quelle di Kovács. I dati relativi non furono pubblicati su richiesta di una Società italiana produttrice di antiparassitari agricoli.

Field tests made during two years confirmed the effectiveness of the association of 50 g Zineb with 50 g. Thiram. The effect of 100 g/hl is equivalent to about 200 g/hl of Zineb.

In the field a sensible protective effect of the mixture against gray mould (*Botrytis cinerea*) of the grape vine has been observed.

LETTERATURA CITATA

Bertossi F. (1957) — Tavole per il calcolo della significatività tra due medie o tra due percentuali secondo Davies. *Not. Mal. Piante*, **40 - 41**, 189-193.

Bertossi F. e Ciferri R. (1950) — Formule per la correzione della percentuale di mortalità delle spore. *Atti Ist. Bot. Univ. Lab. Critt. Pavia*, Ser. 5, **8** (4), 145-153.

Corte A. e Grandi L. (1958) — Attività fungicida di anticrittogamici associati in prove di laboratorio. *Not. Mal. Piante*, **43 - 44**, 9-46.

Dimond A. E., Heuberger J. W. e Stoddard E. M. (1941) — Role of the dosage-response curve in the evolution of fungicides. *Connect. Agr. Exp. Sta. Bull.*, **451**, 635-667.

Grandi L., Corte A. e Ciferri R. (1958) — Degradazione dello Zineb e dello Ziram a varie temperature in funzione del tempo. *Not. Mal. Piante*, **43 - 44**, 52-56.

Kovács A. (1960) — Prove di laboratorio e di pieno campo con miscele di tiocarbammati e di polisolfuro di bario, *Ptytopath. Medit.*, **1** (1), 25-30.

Laboratorio Crittogamico di Pavia.

ALTERAZIONI SU VITE DA ACARI TETRANICHIDI E DA DEGENERAZIONE INFETTIVA

Studi del Gruppo di Lavoro del C.N.R. per le virosi: XXVIII.

PIERANTONIO ROTA

Da alcuni anni mi occupo degli Acari dannosi alle piante coltivate ed ornamentali in Italia ed ho dedicato buona parte dei miei studi a quelli della vite.

Gli Acari da me riscontrati sull'ampelidea fanno parte del sottordine dei Trombidiformes, che comprende le superfamiglie dei Tetrapodili e dei Prostigmata. La prima superfamiglia è costituita di una sola famiglia, quella dei Eriophyidae, mentre alla seconda appartiene la famiglia dei Tetranychidae. Nel corso delle mie ricerche ho potuto constatare che gli Acari più dannosi e più frequenti sulla vite nell'Italia settentrionale sono questi ultimi e, precisamente: *Tetranychus urticae* Koch [1], *Eotetranychus carpini* Oud. [2] e *Metatetranychus ulmi* (Koch) [3].

(1) Seguendo i suggerimenti degli acarologi europei riunitisi in Gran Bretagna (Maidstone) nell'aprile 1959, indico con tale nome la specie polifaga vivente su piante in pieno campo che gli AA. americani chiamano *T. telarius* L. Poichè Linneo nella breve descrizione del « Sistema naturae » (1758) fornì per il suo *T. telarius* caratteri che, al lume delle moderne conoscenze, possono essere attribuiti ad almeno 3 specie diverse, è stata presa la decisione alla quale mi attengo, in attesa che ricerche già in programma nella località tipica in cui fu raccolto il materiale di Linneo forniscano ulteriori elementi di giudizio.

(2) L'*Eotetranychus* vivente sulla vite non si differenzia, dal punto di vista morfologico, dalla specie tipica infeudata a Betulacee, Salicacee ed Aceracee. Prove di trasporto di individui dal carpino alla vite e viceversa tentate separatamente da Dosse e da me non hanno dato quell'esito favorevole che è stato invece ottenuto in laboratorio da Mathys G. e Tencalla Y. (Rev. romande Agric. 16 (3) 1960: 29-31). Stando così le cose si può ritenere che la forma vivente sulla vite (f. *vitis* di Dosse G., *in litt.*) possa essere diversa da quella tipica del carpino, tanto da rappresentare una vera e propria sottospecie. La situazione potrà essere chiarita quando si disporrà di nuovi elementi di giudizio controllati.

(3) L'acaro, descritto per la prima volta (1836) da materiale raccolto su olmo a Regenburg (Germania) conserva la denominazione primitiva. Esso è stato per

Poichè le lesioni di cui darò cenno, provocate dagli Acari alla vite, compongono un quadro sintomatologico che può, in alcune parti, essere simile a quello determinato dal virus della degenerazione infettiva, ritengo opportuno tratteggiare brevemente le alterazioni provocate dagli uni e dall'altra, per consentire una sollecita diagnosi delle cause.

Delle tre specie di Tetranichidi, *Tetranychus urticae* è indubbiamente la meno dannosa. Essa è stata da me reperita, in Italia, soltanto a Riva del Garda (Trento) ed a Vurzo (Bolzano), ove ho riscontrato danni piuttosto lievi a carico delle foglie, che presentano, durante l'estate, piccole necrosi sparse. La biologia stessa di *T. urticae* spiega la scarsa aggressività nei confronti della pianta presa in considerazione da parte dell'acaro, il quale è notevolmente polifago e compie la prima parte del ciclo su numerose piante erbacee ed in particolare su quelle spontanee che si trovano nel, od in prossimità del, vigneto; soltanto a stagione inoltrata si porta sulla vite.

Le malformazioni sopra ricordate sono per lo più in quantità modesta e mai accompagnate dagli altri sintomi, cui farò cenno a proposito della degenerazione infettiva.

I danni provocati dall'*Eotetranychus carpini*, assai più diffuso del precedente, possono essere in breve così riassunti: arresto dell'apertura delle gemme e loro disseccamento (se l'attacco avviene prima della schiusura delle gemme stesse); punteggiature brune sulla lamina fogliare, necrosi sulle foglioline e sui peduncoli; frastagliamento del margine (prezzemolatura) e deformazioni (bollosità) delle foglioline; perforazioni fogliari; ingiallimento, seccume diffuso, arrossamento delle foglie che cadono precocemente; aborto fiorale; sviluppo ridotto degli internodi; macchie necrotiche sui tralci. I danni alle foglie si ripercuotono sia sul vigore delle piante che sulla produzione: i tralci lignificano irregolarmente con conseguenze dannose anche per l'annata successiva; le infiorescenze vengono fecondate solo in parte ed il tenore in zuccheri del frutto diminuisce notevolmente.

---

lungo tempo ricordato e riconosciuto con diversi nomi specifici, ma principalmente con quello di *Tetranychus* (poi *Paratetranychus*) *pilosus* Can. e Fanz. (1875). Anche per quanto riguarda il genere, *ulmi* Koch è stato via via attribuito da coloro che l'hanno preso in considerazione a diversi generi. Di recente, da qualche autore è stato adottato quello di *Panonychus* Yokoyama, ma l'accettazione di tale nome generico è ancora « sub judice » essendo stato recentemente riproposto da Ehara (1958) in base ad una complicata ed ancora non controllata applicazione della legge di priorità.

I danni del *Metatetranychus ulmi* assomigliano, nel complesso, a quelli della specie precedente. In particolare però sono più accentuati sui giovani tralci che presentano gli internodi molto raccorciati ed un andamento generale a « zig-zag ». Più evidente è anche la necrosi delle foglie. Il seccume fogliare si manifesta a zone e non diffuso; inoltre, mentre per l' *Eotetranychus* le aree disseccate si trovano prevalentemente alla biforcazione delle nervature, per l'acaro in questione esse sono sparse ovunque sulla foglia.

La degenerazione infettiva si manifesta, nelle piante colpite con sintomi numerosi e diversi. Mi soffermerò principalmente su quelli che possono essere confusi con i danni causati dai due acari dei quali si è ora detto. A carico delle foglie, anche la virosi si presenta, in primavera con decolorazioni (attenuazione e scomparsa della clorofilla, colorazione gialla della lamina); malformazioni fogliari; macchie, necrosi e perforazioni della lamina; malformazione e raccorciamento dei tralci; internodi a « zig-zag »; escoriazioni, placche e macchie sui tralci; germogli con internodi corti. Parte più o meno grande dei fiori abortisce. L'infezione da virus come gli Acari, può provocare arrotolamento delle foglie, che si decolorano variamente. Da notare che le piante affette da virosi mostrano varie alterazioni a carico del grappolo, quali colatura, ipertrofia, acinellatura, deformazione del rachide, placche e desquamazione, trasformazione di grappoli in cirri e viceversa, mentre quelle infestate da Acari denunciano soltanto una generale riduzione del prodotto.

Una diagnosi differenziale delle malformazioni descritte è, per altro, possibile. Un attento esame delle piante e delle foglie colpite può infatti mettere in luce, nella grande generalità dei casi, la presenza di individui vivi o di spoglie di Acari. Qualora manchino i primi, le seconde permangono sulla vegetazione almeno per alcuni mesi. Inoltre falsa dicotomia, fasciazione dei tralci e nodi rigonfi sono sintomi che compaiono nelle piante colpite dalla degenerazione infettiva e non in quelle attaccate da Acari. E' comunque sempre possibile procedere all'esame istologico che può risolvere ogni dubbio. Nei tralci colpiti dalla degenerazione si riscontrano cordoni endocellulari, formazione di tilli e mucillagini, che non sono mai presenti nel caso di attacco da parte degli Acari, i quali provocano invece svuotamento delle cellule epidermiche e subepidermiche.

RIASSUNTO

L'A. illustra le malformazioni ed i danni provocati sulla vite dagli Acari Tetranichidi che possono infestarla — *Tetranychus urticae* Koch, *Eotetranychus carpini* Oud., *Metatetranychus ulmi* (Koch) —, li raffronta con quelli determinati dal virus della degenerazione infettiva e suggerisce, da ultimo, una diagnosi differenziale fra gli stessi.

SUMMARY

The author describes the malformations and damage caused on to grape vine by Acarina Tetranichidae: *Tetranychus urticae* Koch, *Eotetranychus carpini* Oud. and *Metatetranychus ulmi* (Koch). He compares such alterations with the symptoms of the infectious degeneration and points out the elements for a differential diagnosis.

Osservatorio delle malattie delle piante, sez. Entomologia, Milano.

L'« ACINELLATURA » DELL'UVA IN RELAZIONE ALLA CRIPTOCARENZA DI BORO

Nota preliminare

R. CIFERRI

Proseguendo le ricerche sulla carenza di boro delle viti e sulla sintomatologia differenziale dal complesso virosico della « degenerazione infettiva » della vite, si sono ottenuti dei risultati che paiono deporre a favore di una dipendenza tra la cosidetta « acinellatura » dei grappoli d'uva di una carenza di boro della vite. L'interesse delle constatazioni sta nel fatto che ad una carenza non sintomatologicamente conclamata (criptocarenza o carenza frusta) corrisponde un'alta « acinellatura » dei grappoli.

Con riserva di dare alla luce maggiore messe di risultati allorquando le ricerche saranno più avanzate, riferiamo qui preliminarmente i dati attualmente in nostro possesso, nella speranza che qualche studioso voglia riprendere queste ricerche in differenti ambienti viticoli e con diverse cultivar di vite.

CONDIZIONI DI PROVA

Il campo di sperimentazione si ebbe in un vigneto dell'Oltrepò Pavese, con viti per lo più di « Croatina » di varia età ed innestate su diversi portainnesti, ma che avrebbe dovuto essere in piena produzione, quando invece la produzione era da modesta ad insignificante, a seconda delle diverse annate agrarie.

Questo vigneto (dal quale in precedenza era stato prelevato materiale per saggi analitici) mostrava, a macchie, sintomatologie di borocarenza di varie intensità, da quelle tipiche con la caratteristica maculatura fogliare sino ad una decolorazione intervenale, al disseccamento delle gemme e al rattrappimento della vegetazione. Altrove, nello stesso vigneto, i sintomi erano più lievi, sino a piante apparentemente sane,

ma a vegetazione alquanto ridotta con tralci scarni, i quali spesso producevano pochi grappoli, e i grappoli erano quasi del tutto « acinellati ».

A scopo sperimentale erano stati effettuati trattamenti alle singole piante con quantità di borace del commercio variabile da 10 a 160 g, sia alle piante con borocarenza conclamata che a quelle con borocarenza frusta ed alle piante asintomatiche.

Mentre l'annata 1959 fu discretamente favorevole al manifestarsi della sintomatologia, l'annata 1960 fu meno favorevole, forse a causa dell'alta piovosità anche estiva, onde si ebbe un'attenuazione generale dei sintomi nelle piante più sofferenti e la scomparsa dei sintomi in quelle meno affette.

Ma già nel 1959 osservammo che l'« acinellatura », forte nelle piante borocarenzati, era quasi scomparsa nei grappoli delle piante alle quali venne somministrato borace, onde si dispose per qualche rilievo da effettuare nel 1960.

Dei risultati di questa indagine preliminare diamo qui conto.

PROVE SU PIANTE SINGOLE

Si procedette ad una computazione dei chicchi a normale sviluppo contro quelli non sviluppati, senza distinguere tra « acinellatura verde » e « acinellatura dolce », poichè la presenza dell'uno o dell'altra non parve potersi mettere in rapporto con la borocarenza.

Furono scelte sei piante che nel 1959 avevano mostrato una forte sintomatologia di borocarenza e sei piante tra quelle i cui sintomi erano attenuati. A ognuna delle piante fu somministrato una dose di 40 g di borace nell'ottobre, spargendolo al piede di ogni vite. Altre sei piante a sintomatologia conclamata e sei a sintomatologia frusta furono tenute come testimonio (non trattate). Il trattamento si effettuò nell'aprile.

Alla vendemmia furono presi a caso sei grappoli per ognuna delle viti, computando il numero dei chicchi « acinellati » e quello dei chicchi non « acinellati ».

La discriminazione tra acini normali e acini « acinellati » è facile se il divario è notevole, ma diviene incerta se il divario è scarso. Come limite si prese il diametro trasversale di 7 mm. misurando sigolarmente

ogni acino con un calibro. Furono conisderati come « acinellati » i chicchi con un diametro di 7 mm. o meno.

I dati ottenuti furono i seguenti:

1) Piante con ben manifesta borocarenza sintomatologica, trattate con 40 g/pianta di borace:

Piante	Grappoli n.	Acini		Totale n.	Percentuali di acinellatura
		acinellati n.	normali n.		
I	6	8	141	149	5,4 %
II	6	6	159	165	3,6 %
III	6	2	125	127	1,6 %
IV	6	3	114	117	2.6 %
V	6	0	119	119	0,0 %
VI	6	1	123	124	0,8 %
Totale o media		20	781	801	2,5 %

2) Piante senza manifesta borocarenza sintomatologica, dello stesso vigneto di cui in precedenza, trattate con 40 g/pianta di borace:

I	6	2	157	159	1,7 %
II	6	1	131	132	0.8 %
III	6	0	126	126	0,0 %
IV	6	1	127	128	0,8 %
V	6	3	140	143	2,1 %
VI	6	4	120	124	3,2 %
Totale o media		11	801	812	1,4 %

3) Piante con ben manifesta borocarenza sintomatologica, non trattate con borace (testimoni):

Piante	Grappoli n.	Acini		Totale n.	Percentuali di acinellati
		acinellatura n.	normali n.		
I	6	117	3	120	97.5 %
II	6	109	1	110	99.1 %
III	6	112	0	112	100.0 %
IV	6	94	0	94	100.0 %
V	6	103	2	105	98.1 %
VI	6	115	0	115	100.0 %
Totale o media		650	6	656	99.1 %

4) Piante senza manifesta borocarenza sintomatologica, non trattate con borace (testimoni):

I	6	93	43	136	68.4 %
II	6	66	39	105	62.9 %
III	6	57	31	88	64.8 %
IV	6	71	31	102	69.6 %
V	6	56	23	79	70.9 %
VI	6	83	30	113	73.5 %
Totale o media		426	197	623	68.4 %

PROVE SU FILARI

Le prove furono ripetute su filari interi, usando 20 e 40 g/pianta, senza tenere in conto il numero delle piante con sintomatologia grave e meno grave di borocarenza.

I risultati confermarono le viste: l'acinellatura sparì quasi del tutto o del tutto da tutti i grappoli di tutti i piedi di vite. Non si notarono differenze tra i trattamenti con 20 e con 40 g/pianta

DOSAGGI DEL BORO

In via preliminare furono effettuati alcuni dosaggi di boro impiegando il metodo alla chinalizarina (A.O.A.C. Methods, ed. 1945, Sez. 12.78) con lettura su un colorimetro a cellula fotoelettrica. La sola modificazione apportata al metodo fu la combustione condotta a temperature di 300-350°C circa, operata in presenza di tracce di carbonato sodico.

Subito dopo la fioritura furono prelevati dei germogli apicali delle viti molto o moderatamente borocarenti, dopo il trattamento con borace o nelle piante testimoni.

Le analisi diedero i seguenti risultati (in p.p.m.) rispetto al secco:

A) piante con manifesta borocarenza non trattate con borace: p.p.m. 11 - 13 - 7 - 12 - 8 - 8 = media 9,8

B) piante senza manifesta borocarenza (carenza frusta) non trattate con borace: » 17 - 13 - 18 - 11 - 12 - 15 = media 14,3

C) piante con manifesta borocarenza trattate con borace: » 31 - 27 - 25 - 19 - 26 - 29 = media 26,2

D) piante senza manifesta borocarenza (carenza frusta) non trattate con borace: » 26 - 26 - 21 - 30 - 22 - 25 = media 25,0

Si cercò di distinguere l'effetto della somministrazione di borace rispetto alla cosiddetta acinellatura verde e dolce, ma senza risultato: gli acini « acinellati » di grappoli, portati da viti trattate, potevano essere dolci o acidi, indifferentemente, senza rapporto con i trattamenti.

Mentre, dunque, l'acinellatura ha una stretta relazione con il livello di boro nelle piante, il fatto che sia verde o dolce è subordinato ad altri fattori che non conosciamo.

CONCLUSIONI

Non intendiamo passare qui in rassegna i dati bibliografici (d'altronde scarsi e generalmente non recenti) circa l'« acinellatura ». Per un buon riassunto rimandiamo all'Arnaud (1932) e al Sibilia (1949). La tendenza odierna è quella di ammettere che l'« acinellatura » sia subordinata a più fattori, tra i quali alcuni di origine genetica, a parte una certa tendenza per cultivar o per clone di vite (inclusa quella dovuta a malattie da virus). Su questa base si inscrivono fattori di origine ambientale: climatico-meteorico, nutrizionale, ecc. Ma il tentativo di Borzini (1935) di correlare l'« acinellatura » con alcuni fattori dell'ambiente climatico-meteorico non sortì risultati positivi. Non sembra neppure si abbiano conferme dell'idea riportata da Lafon (1955) circa l'azione del freddo al momento della fioritura, che del resto si riporta a Planchon sin dal 1889.

I risultati da noi conseguiti fanno ammettere che almeno una delle cause sia la carenza, conclamata o meno, di boro. E' del resto patrimonio di comune conoscenza il fatto che i grappoli di viti borocarenti sono fortemente « acinellati ».

I nostri risultati confermano quanto sopra anche per le carenze fruste di boro, che probabilmente sono quelle alle quali si deve una moderata « acinellatura ». Questa spesso si osserva in pieno campo, e d'altronde varia d'intensità da un anno all'altro, seguendo appunto dei fattori dell'ambiente meteorico, probabilmente primo la piovosità.

Le poche analisi di boro da noi effettuate confermano quanto sopra. Il fatto che i grappoli di piante borocarenti non abbiano mostrato la totale scomparsa dell'« acinellatura », pur attenuadola sino ai limiti di

usale osservazione nei vigneti, conferma pure l'esistenza di un qualche fattore intrinseco associato alla cultivar o al clone di vite, questa « acinellatura » non essendo sormontabile con somministrazione di sali di boro.

RIASSUNTO

Piedi di vite coltivati in suoli borocarenti hanno dimostrato un'« acinellatura » (« millerandage ») tanto maggiore quanto più evidente era la sintomatologia di borocarenza.

Il trattamento con 10 e 40 g di borace per pianta ha permesso ridurre sin quasi alla scomparsa l'« acinellatura », senza differenze apprezzabili tra le due dosi. In grappoli di piante a borocarenza conclamata si è avuta il 2,5 per cento di chicchi acinellati se le piante erano state trattate con boro, e il 99,1 per cento se non trattate (testimoni). In piante a borocarenza frusta trattate con borace si è avuto il 9,4 per cento di chicchi acinellati contro il 68,4 per cento in piante non trattate (testimoni).

Le piante in borocarenza trattate con borace avevano una media di 25,0-26,0 p.p.m. di boro nel secco, quando quelle testimoni (non trattate) avevano 9,8-14,3 p.p.m.

Se ne conclude che, almeno nel caso da noi preso in esame, l'« acinellatura » è subordinata ad una borocarenza anche non conclamata, complicata però da qualche fattore intrinseco.

SUMMARY

Vine plants cultivated in soil of low boron content produce grapes with « acinellatura » or « millerandage » (small berries).

The frequency of small berries is apparently correlated with the intensity of the symptomatology of boron deficiency. The treatment with borax (10 or 40 g for each plant) reduced the number of small berries from 99,1 percent to 2,5 percent on plants with evident symptomatology of boron deficiency, and from 68,4 percent to 9,4 percent on plants with attenuated boron deficiency. The effect of 10 or 40 g/plant has been, apparently, the same.

The average content in boron of the test plant has been 9,8-14,3 p.p.m. and on plant treated with borax 25,0-26,0 p.p.m.

The conclusion is that, in our experiment, the small berry disease is caused by a boron level not so low to produce the classical symptomatology on the plant. But some intrinsic, hereditary factor may be also present.

The « acinellatura verde » or « acinellatura dolce » (green or sweet small berry disease) is unrelated with boron deficiency.

Laboratorio Crittogamico dell'Università di Pavia.

LETTERATURA CITATA

Arnaud G. et A. (1932) - *Traité de pathologie végétale.* Tome I (2). Paris (Lechevalier).

Borzini G. (1935) - *Ricerche sull'acinellatura della vite.* Atti Ist. Bot. Univ. Pavia, ser. 4, vol. VI, pag. 107-152.

Lafon J., Couillard P. et Hude R. (1955) - *Maladies et parasites de la vigne.* Paris (Baillière).

Sibilla C. (1949) - *Malattie delle piante da cause sfavorevoli dell'ambiente.* Roma (REDA).

SULL'EFFICACIA ANTICRITTOGAMICA DI ALCUNE MISCELE DI FUNGICIDI ORGANICI IN PROVE DI LABORATORIO (1)

A. SCARDAVI

INTRODUZIONE

Il problema del sinergismo dei fungicidi è tuttora aperto e merita di essere indagato; questo emerge da una veduta d'assieme della letteratura riportata. Già Ciferri e Baldacci (1944) chiarirono il significato della « potenzializzazione » conseguente la mescolanza di vari anticrittogamici e Corte e Grandi (1958) fecero il punto della situazione di questo problema, accompagnandolo con sperimentazioni sulle miscele di anticrittogamici cuprici ed acuprici.

Ci è sembrato di particolare interesse proseguire le ricerche, adottanto come argomento l'indagine sull'efficacia antigerminativa di alcune miscele di fungicidi organici. Tra questi abbiamo scelti lo Zineb, il Phaltan e l'Ossichinolina solfato, perchè dotati, con tutta probabilità, di un diverso meccanismo d'azione a causa della diversa formula chimica che li caratterizza.

Il complesso della sperimentazione suggerisce conclusioni che riguardano il sinergismo delle mescolanze indagate e considerazioni relative al loro meccanismo d'azione.

METODI DI LAVORO

Il presente lavoro può essere suddiviso in tre parti:

1) determinazione dell'attività fungicida degli anticrittogamici saggiati singolarmente: Zineb, Phaltan e Ossichinolina solfato;
2) determinazione dell'attività fungicida degli anticrittogamici associati: Phaltan + Zineb e Phaltan + Ossichinolina solfato;
3) determinazione dell'attività fungicida della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di quantità diverse di Ossichinolina solfato.

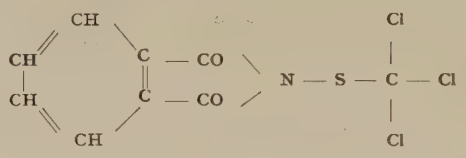
---

(1) Gruppo di studio sugli antiparassitari agricoli del C.N.R.

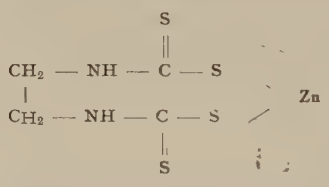
Il metodo di ricerca, basato sulla germinazione dei conidi dei funghi-teste nelle sospensioni acquose delle sostanze ad azione fungicida, è quello già da noi riferito (SCARDAVI, 1960), con le modifiche imposte dalla preparazione delle miscele degli anticrittogamici saggiati. Per queste, si sono preparate dapprima le sospensioni acquose dei composti singoli, ciascuno alla dose massima di 30 p.p.m., che sono state mescolate a dosi progressive dell'una e regressive dell'altra a somma costante e, cioè, nei rapporti di 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, ... 3/7, 2/8, 1/9, 0/10. Le miscele dei tre anticrittogamici associati sono state preparate sia con le dosi dei tre prodotti nei rapporti 1-8-1 e 3-4-3, sia aggiungendo alla miscela Phaltan + Zineb, di cui in precedenza, rispettivamente 5 p.p.m., 10 p.p.m., 15 p.p.m., 20 p.p.m., 25 p.p.m., 30 p.p.m. di Ossichinolina solfato.

Gli anticrittogamici usati rispondono alle seguenti formule chimiche e percentuali di principio attivo:

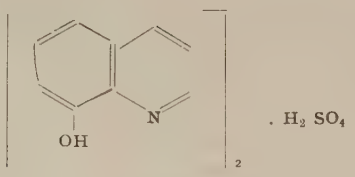
1) Phaltan tecnico (N-triclorometil-tioftalimide), formulato commerciale al 50% di principio attivo:



2) Zineb tecnico (Etilen-bis-ditiocarbamato di zinco), formulato commerciale al 65% di principio attivo:



3) Ossichinolina solfato, formulato commerciale al 20% di principio attivo:



Si è preferito il sale di ossichinolina, per la maggiore solubilità dimostrata.

I funghi-teste impiegati sono: *Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp., sulle proprietà dei quali è già stato da noi riferito (Scardavi, 1960).

La rappresentazione grafica dei risultati sperimentali, convenientemente elaborati, è diversa a seconda che essi riguardino l'efficacia antigerminativa dei fungicidi singoli oppure associati. I primi si prestano a rappresentazione grafica su carta di Prigge e Schaefer, ad ascisse col logaritmo delle dosi in parti per milione e ad ordinata secondo la scala dei « probits », espressa in percentuali di mancate germinazioni (cfr. Ciferri e Cavalli, 1943). Si viene, in tal modo, a tracciare la retta d'azione dell'anticrittogamico saggiato, dalla quale si leggono i punti cardinali DL_{50} e DL_{95} significativi per la comparabilità delle varie sostanze antifungine.

Per quanto si riferisce alle miscele, la rappresentazione grafica dei risultati si disegna su di una speciale carta, con ascisse equidistanti, sulla quale sono riportate le dosi in parti per milione, e ad ordinata secondo la scala dei « probits », espressa, come la precedente, in percentuali di mancate germinazioni. In questo caso, la valutazione dei risultati si effettua comparando i dati che esprimono l'attività reale della mescolanza in esame con quelli che esprimono la sua attività teorica, i primi essendo desunti dalla sperimentazione, i secondi conseguiti per mezzo di opportuni calcoli. Volendo, ad esempio, calcolare l'attività teorica della miscela Phaltan + Zineb alla dose 12/18, ossia della mescolanza costituita da 12 p.p.m. di Phaltan e da 18 p.p.m. di Zineb, si rileva che a dose uguale a 12 p.p.m. il Phaltan provoca sui conidi di *Stemphylium sarcinaeforme* l'84% di mancate germinazioni, e che a 18 p.p.m. lo Zineb determina, sempre sullo stesso teste, una mancata germinazione del 76%. Ma lo Zineb può agire solamente sui conidi sopravvissuti all'azione del Phaltan e cioè su 16 individui (100 — 84 = 16). La somma teorica dell'attività dei due anticrittogamici associati si calcola, pertanto, nel seguente modo:

$$84 + \frac{76 \times 16}{100} = 84 + 12{,}16 = 96{,}16$$

Tale operazione è stata ripetuta per tutte le dosi ed ha permesso il confronto dell'attività teorica con l'attività reale delle mescolanze

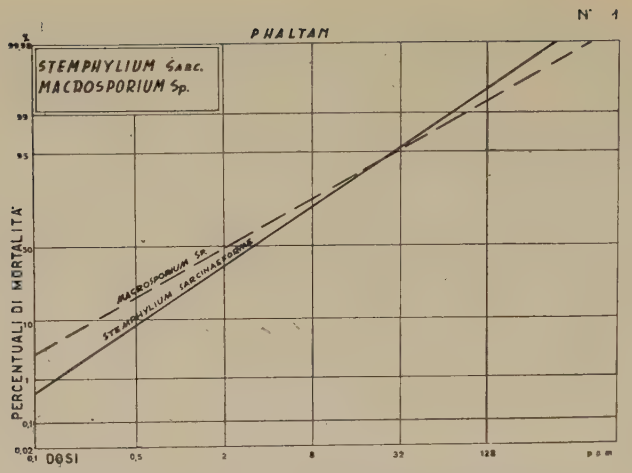


Fig. 1 — Retta d'azione dell'efficacia anticrittogamica del Phaltan su *Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp. quali funghi-teste.

saggiate. Se l'attività reale della miscela risultava maggiore di quella teorica calcolata, si deduceva una potenzializzazione dei fungicidi associati; se uguale, una somma dei loro effetti; se minore, un antagonismo.

La significatività della differenza tra le due attività (quella teorica e quella reale) espresse in percentuali di mancate germinazioni, è stata valutata con l'ausilio delle tavole di DAVIES (BERTOSSI, 1957).

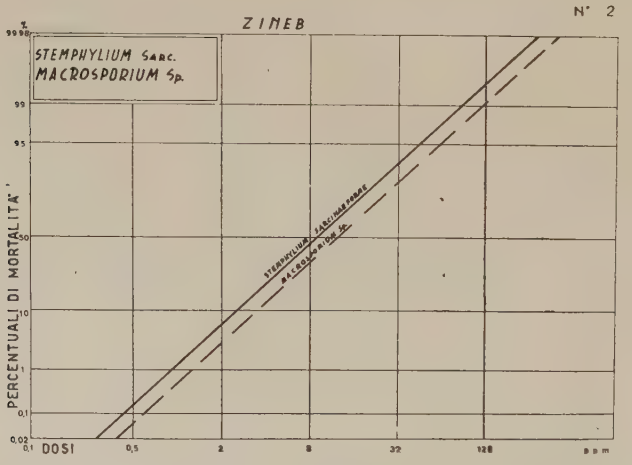


Fig. 2 — Retta d'azione dell'efficacia anticrittogamica dello Zineb su *Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp. quali funghi-teste.

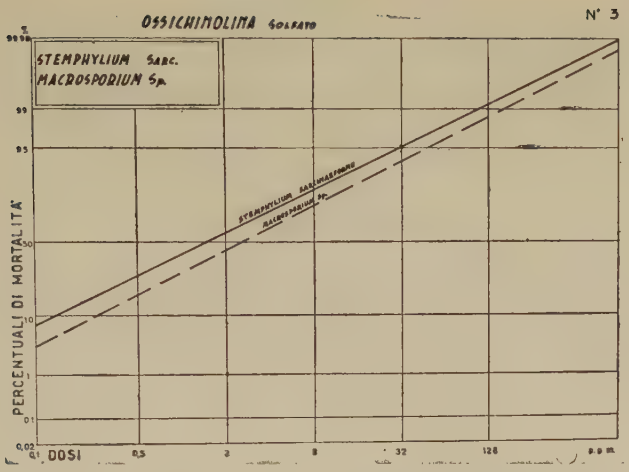


Fig. 3 — Retta d'azione dell'efficacia anticrittogamica della Ossichinolina solfato su *Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp. quali funghi-teste.

ESPOSIZIONE DEI DATI SPERIMENTALI

I) *Attività fungicida del Phaltan, dello Zineb e della Ossichinolina solfato.*

Nei grafici n. 1, 2, 3 sono tracciate le rette d'azione degli anticrittogamici suddescritti dalle quali si sono dedotti i punti cardinali DL_{50} e DL_{95}, riportati nella Tabella I.

TABELLA I – *Prospetto delle* DL_{50} *e delle* DL_{95} *degli anticrittogamici studiati.*

Prodotti	*Stemphylium sarc.*		*Macrosporium sp.*	
	DL_{50}	DL_{95}	DL_{50}	DL_{95}
Phaltan	3	30	2	30
Zineb	9	44	12	60
Ossichinolina solfato . .	1,6	32	2.4	50

II) *Attività fungicida delle miscele di Phaltan + Zineb e di Phaltan + Ossichinolina solfato.*

I dati sperimentali sono riportati sui grafici n. 4, 5, 6, 7.

PHALTAN + ZINEB

Stemphylium sarcinaeforme

Nella miscela in oggetto, dal confronto fra l'attività reale e quella teorica, si rileva come non si manifesti antagonismo ma sinergismo a

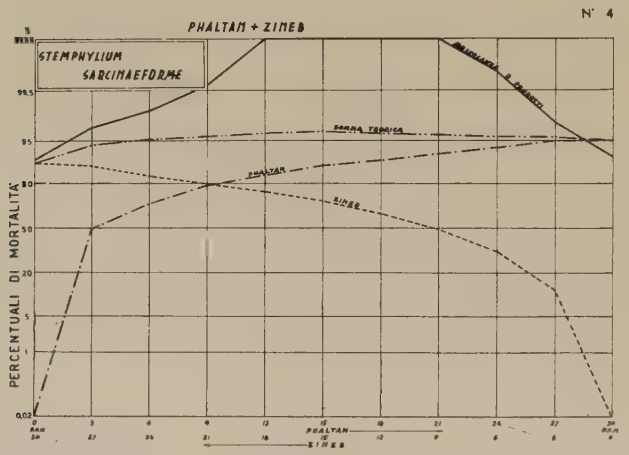


Fig. 4 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

tutte le dosi considerate. Tale sinergismo è massimo dalla dose 12/13 alla dose 21/9.

Macrosporium sp.

Con questo teste e in relazione alla sua minore sensibilità si riscontrano: un lieve antagonismo alle dosi 12/18 e 27/3 e un sinergismo spiccato ma meno esteso del precedente riferibile allo *Stemphylium*, poichè manifesto solo a partire dalla dose 18/12 fino a quella 21/9.

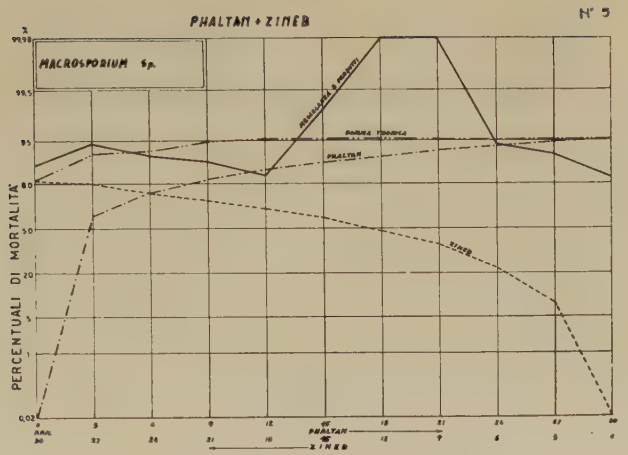


Fig. 5 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

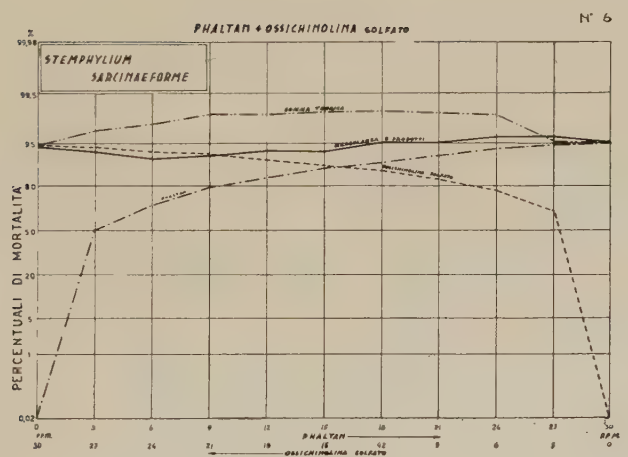


Fig. 6 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

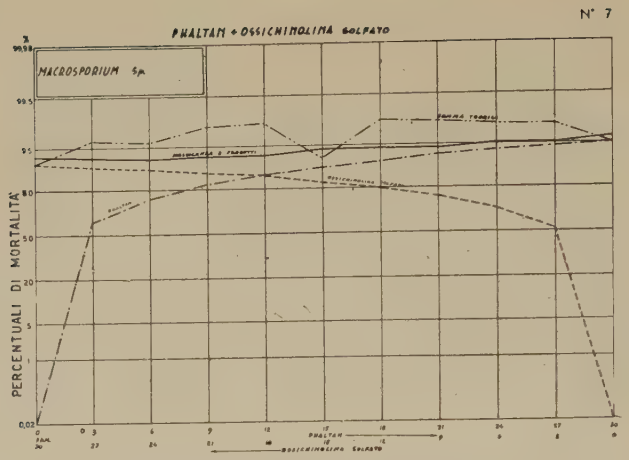


Fig. 7 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Ossichinolina solfato. Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

PHALTAN + OSSICHINOLINA SOLFATO

Stemphylium sarcinaeforme

Nella presente combinazione appare manifesto il netto antagonismo a tutte le dosi considerate.

Macrosporium sp.

Si riconferma l'osservazione formulata per lo *Stemphylium sarcinaeforme.*

III) *Attività fungicida delle mescolanze Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato.*

PHALTAN + ZINEB + OSSICHINOLINA SOLFATO

parti	1	8	1

Stemphylium sarcinaeforme

Anche in questa miscela si ha antagonismo sia a dose 1-8-1 sia a dose 8-1-1 (fig. 8).

Macrosporium sp.

Si riconferma l'osservazione precedente (fig. 9).

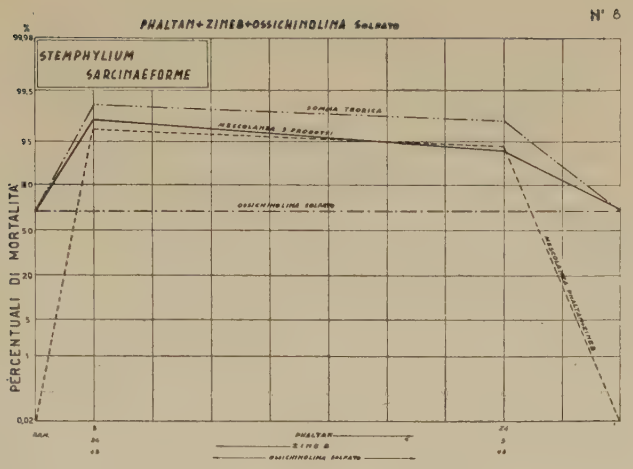


Fig. 8 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan+Zineb+Ossichinolina solfato (p. 1-8-1) Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

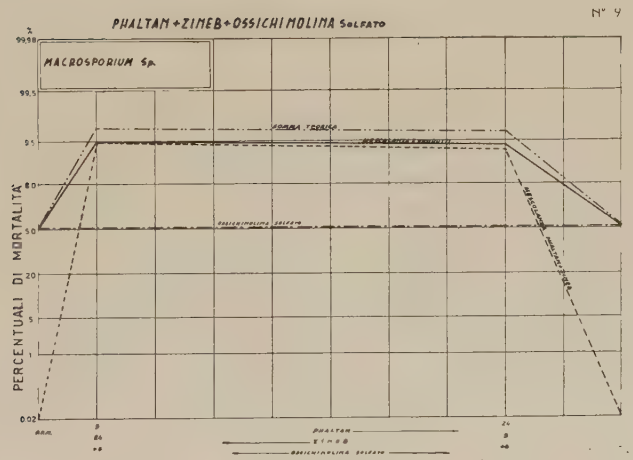


Fig. 9 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan+Zineb+Ossichinolina solfato (p. 1-8-1) Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

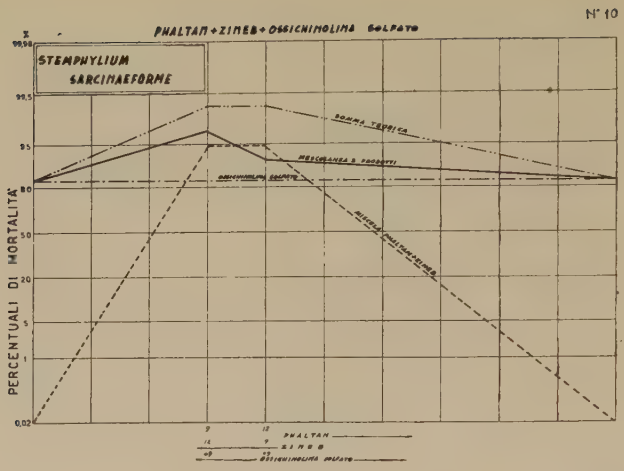


Fig. 10 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan+Zineb+Ossichinolina solfato (p. 3-4-3) Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

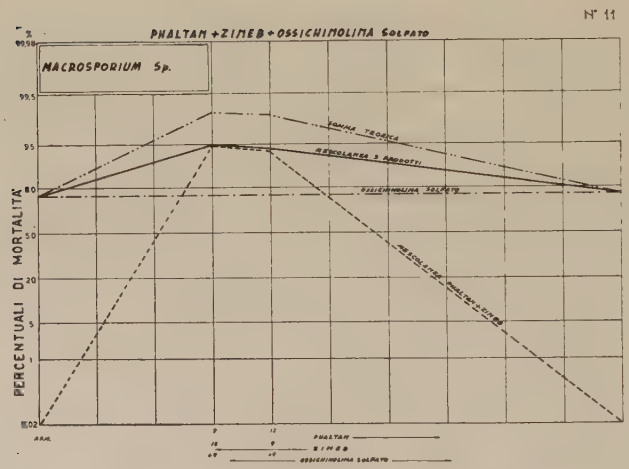


Fig. 11 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan+Zineb+Ossichinolina solfato (p. 3-4-3) Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

PHALTAN + ZINEB + OSSICHINOLINA SOLFATO

parti	3	4	3

Stemphylium sarcinaeforme

L'antagonismo si manifesta più spiccato a dose 12-9-9 che a dose 9-12-9 (fig. 10).

Macrosporium sp.

Si osserva lo stesso andamento generale (fig. 11).

Poichè questi dati non sono sembrati sufficientemente significativi, si è ritenuto opportuno proseguire la ricerca aggiungendo alla miscela di Phaltan + Zineb, l'Ossichinolina solfato rispettivamente nelle quantità di 5 p.p.m., 10 p.p.m., 15 p.p.m., 20 p.p.m., 25 p.p.m., 30 p.p.m. Si è trascurata la mescolanza Phaltan + Ossichinolina solfato, a causa dello spiccato antagonismo manifestato a qualsiasi dose.

PHALTAN + ZINEB

(0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1, 10/0) con l'aggiunta di 5 p.p.m. di Ossichinolina solfato (figg. 12, 13).

Stemphylium sarcinaeforme

L'Ossichinolina solfato è responsabile dell'antagonismo della mescolanza Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato, che si manifesta per tutte le dosi, tranne che per quella compresa tra 18/12 + 5 e 21/9 + 5, dove l'attività reale è uguale all'attività teorica. Tale miscela dimostra un'efficacia antigerminativa inferiore a quella della miscela Phaltan + Zineb precedentemente considerata, eccetto per le dosi 0/30 + 5, 3/27 + 5, 6/24 + 5, 30/0 + 5, in corrispondenza delle quali, tuttavia, l'attività reale della mescolanza Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato è sempre inferiore alla somma teorica delle singole attività.

Macrosporium sp.

L'antagonismo è ancora più manifesto che nel caso precedente, eccezion fatta per la dose 12/18 + 5 in cui si ha sinergismo.

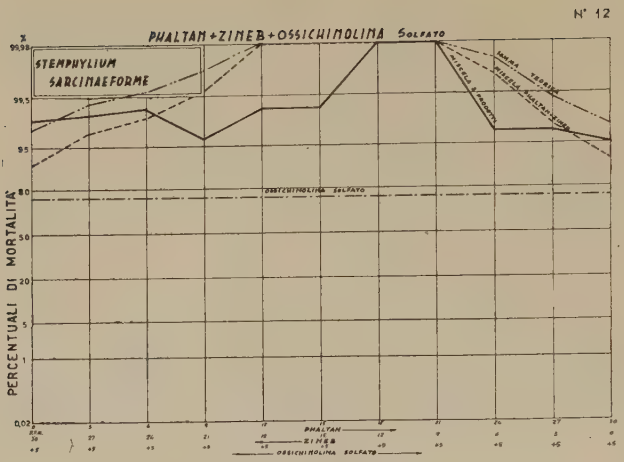


Fig. 12 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 5 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

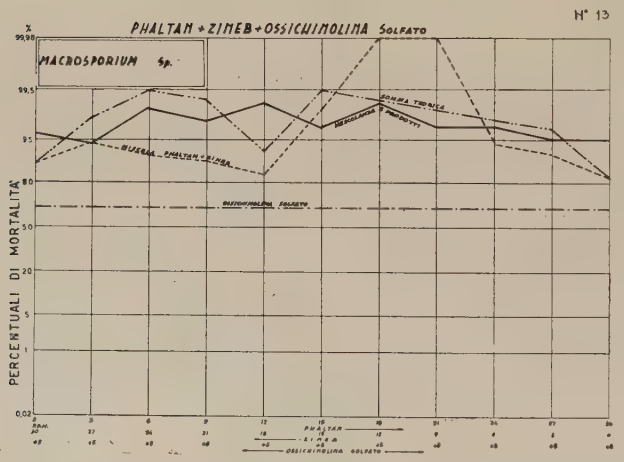


Fig. 13 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 5 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

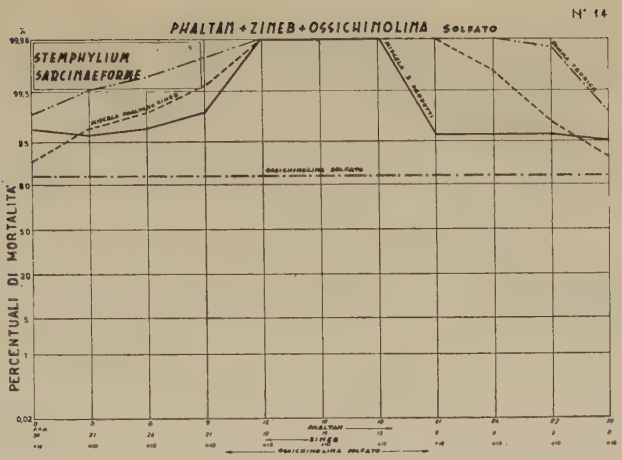


Fig. 14 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 10 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

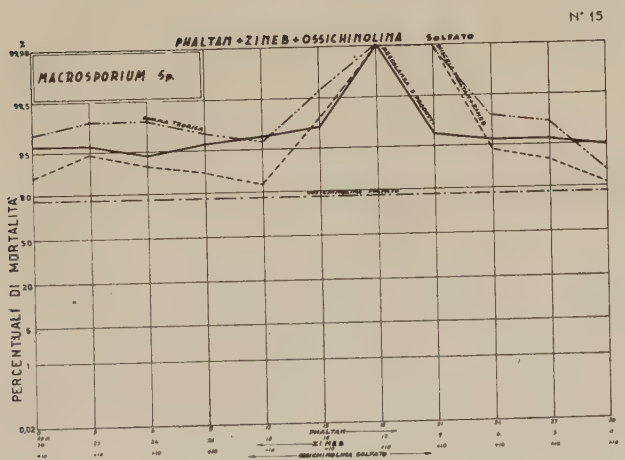


Fig. 15 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 10 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

PHALTAN + ZINEB

(0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1, 10/0) con l'aggiunta di 10 p.p.m. di Ossichinolina solfato (figg. 14, 15).

Stemphylium sarcinaeforme

Dalla dose 12/18 + 10 alla dose 18/12 + 10 l'attività reale coincide con quella teorica e con l'attività della miscela Phaltan + Zineb. Per le restanti dosi, l'antagonismo è evidente.

Macrosporium sp.

Vi è coincidenza tra attività reale, teorica e miscela Phaltan + Zineb alla dose 18/12 + 10; per il resto antagonismo.

PHALTAN + ZINEB

(0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1, 10/0) con l'aggiunta di 15 p.p.m. di Ossichinolina solfato (figg. 16, 17).

Stemphylium sarcinaeforme

È interessante il sinergismo che si rileva alle dosi 3/27 + 15 e 6/24 + 15. Dalla dose 12/18 + 15 alla dose 18/12 + 15 l'attività reale è uguale a quella teorica e all'attività della miscela Phaltan + Zineb. Per le dosi restanti si ha antagonismo.

Macrosporium sp.

Il sinergismo è manifesto alle dosi 12/8 + 15. Dalla dose 18/12 + 15 alla dose 21/9 + 15 l'attività reale è uguale a quella teorica e a quella della miscela Phaltan + Zineb. Per il resto antagonismo, che si fa più spiccato alle dosi 24/6 + 15 e 27/3 + 15.

PHALTAN + ZINEB

(0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1, 10/0) con l'aggiunta di 20 p.p.m. di Ossichinolina solfato (figg. 18, 19).

Stemphylium sarcinaeforme

Si ha un lieve sinergismo a dose 3/27 + 20 e a dose 9/21 + 20 in corrispondenza delle quali la miscela in esame è più attiva di quella Phaltan + Zineb. Per il resto, eccezion fatta per la dose 15/15 + 20 in cui l'attività teorica è uguale a quella reale e a quella della miscela Phaltan + Zineb, l'antagonismo è evidente, come evidente è la minore attività complessiva della miscela Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato in confronto della miscela Phaltan + Zineb.

Macrosporium sp.

Lieve segno di sinergismo a dose 6/25 + 20, 9/21 + 20 e 12/18 + 20; per il resto antagonismo.

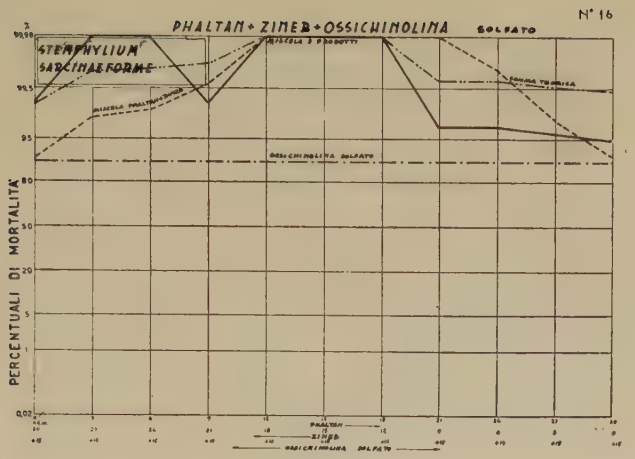


Fig. 16 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 15 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

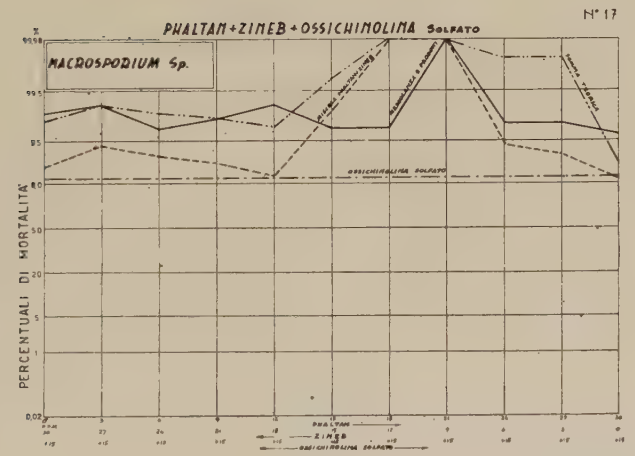


Fig. 17 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 15 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

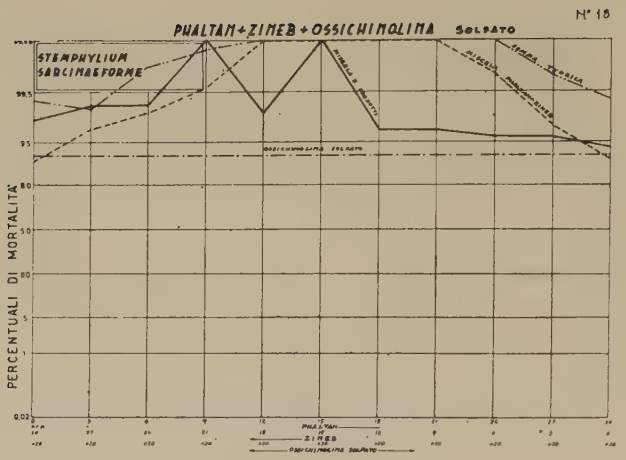


Fig. 18 Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 20 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

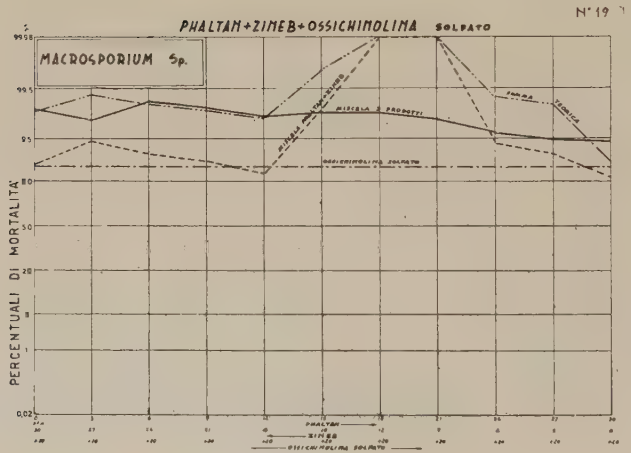


Fig. 19 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 20 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

PHALTAN + ZINEB

(0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1, 10/0) con l'aggiunta di 25 p.p.m. di Ossichinolina solfato (figg. 20, 21).

Stemphylium sarcinaeforme

Un lieve sinergismo è evidente alle dosi 6/24 + 25 e 9/21 + 25 unitamente ad una maggiore attività della miscela Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato, nei confronti della miscela Phaltan + Zineb; alle dosi 12/18 + 25 e 15/15 + 25 l'attività reale coincide con quella teorica e l'attività della miscela Phaltan + Zineb; alle dosi successive si ha antagonismo.

Macrosporium sp.

Si ha sempre antagonismo più o meno spiccato. L'attività della miscela Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato, è inferiore all'attività della miscela Phaltan + Zineb solo per le dosi 18/12 + 25 e 21/9 + 25.

PHALTAN + ZINEB

(0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1, 10/0) con l'aggiunta di 30 p.p.m. di Ossichinolina solfato (figg. 22, 23).

Stemphylium sarcinaeforme

Il sinergismo si manifesta solo alla dose 6/24 + 30. Alla dose 9/21 + 30 l'attività reale è uguale a quella teorica, ma superiore all'attività della miscela Phaltan + Zineb. Per le dosi restanti si ha antagonismo manifesto e attività della miscela Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato inferiore a quella della miscela Phaltan + Zineb.

Macrosporium sp.

Il sinergismo non è mai manifesto. Solo a dose 9/21 + 30 l'attività teorica è uguale alla pratica e superiore a quella della miscela Phaltan + Zineb. Per il resto si ha antagonismo ed anche qui l'attività della miscela Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato è inferiore all'attività della miscela Phaltan + Zineb.

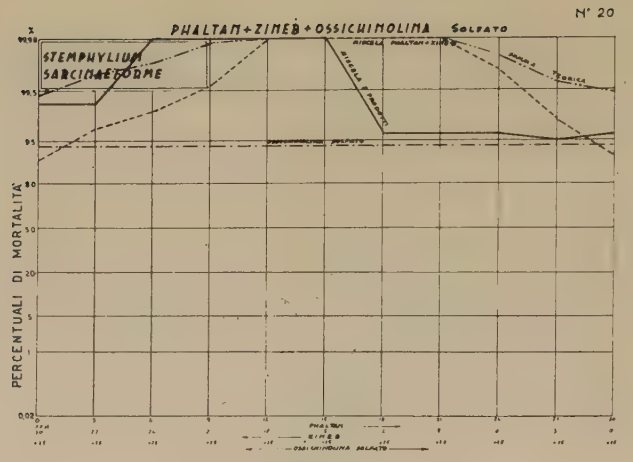


Fig. 20 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 25 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

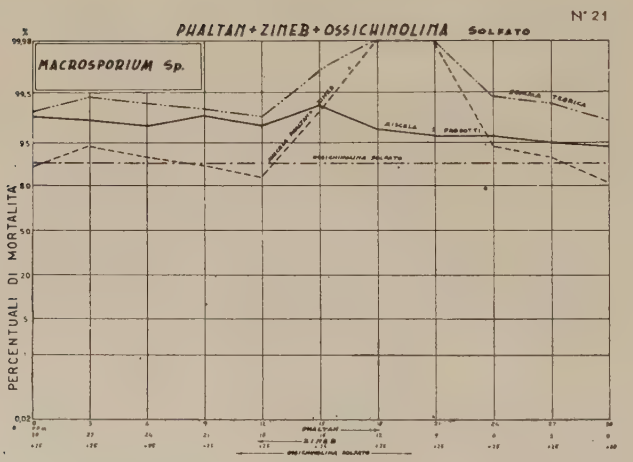


Fig. 21 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 25 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

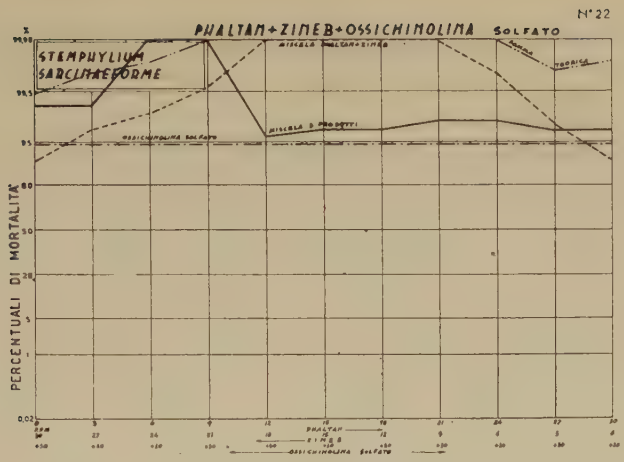


Fig. 22 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 30 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme.*

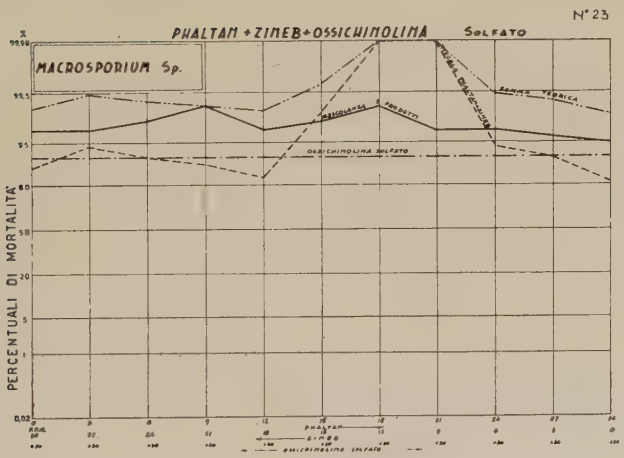


Fig. 23 — Rappresentazione grafica dell'efficacia anticrittogamica della mescolanza Phaltan + Zineb addizionata di 30 p.p.m. di Ossichinolina solfato.
Fungo-teste: *Macrosporium* sp.

La TABELLA II riassume i vari aspetti dell'efficacia antigerminativa delle miscele Phaltan + Zineb, Phaltan + Ossichinolina solfato, Phaltan + Zineb + Ossichinolina solfato.

FORMULA delle MISCELE	*Stemphylium sarcinaeforme*			*Macrosporium sp.*		
	Potenzializzazione	Somma	Antagonismo	Potenzializzazione	Somma	Antagonismo
Phaltan + Zineb . . .	sì	—	—	sì	—	—
Phaltan + Ossichinolina solfato	—	—	sì	—	—	sì
Phaltan + Zineb + 5 p. p. m. Ossichinolina solfato	—	—	sì	—	—	sì
Phaltan + Zineb + 10 p. p. m. Ossichinolina solfato	—	—	sì	—	—	sì
Phaltan + Zineb + 15 p. p. m. Ossichinolina solfato	sì	—	sì	sì	sì	sì
Phaltan + Zineb + 20 p. p. m. Ossichinolina solfato	—	sì	sì	—	sì	sì
Phaltan + Zineb + 25 p. p. m. Ossichinolina solfato	—	sì	sì	—	—	sì
Phaltan + Zineb + 30 p. p. m. Ossichinolina solfato	—	sì	sì	—	sì	sì

CONCLUSIONI

Dai grafici e dalle tabelle qui riportati è facile rilevare come si realizzi una potenzializzazione solamente con la miscela Phaltan + Zineb, mentre con la miscela Phaltan + Ossichinolina solfato si rivela un netto antagonismo.

Anche le miscele Phaltan + Zineb addizionate di quantità progressivamente crescenti di Ossichinolina solfato dimostrano uno spiccato antagonismo, interrotto da brevi episodi di efficacia antigerminativa reale, corrispondenti a quella teorica.

Risulta pertanto evidente l'azione antagonista della Ossichinolina solfato rispetto agli altri due anticrittogamici.

Una spiegazione certa di questi fenomeni potrebbe essere fornita solamente dalla conoscenza del meccanismo biochimico dell'azione fungicida delle sostanze in oggetto, ma allo stato attuale delle ricerche non è possibile che formulare ipotesi plausibili. Che esista una stretta relazione tra la formula chimica che caratterizza questi composti e gli effetti che provocano nelle cellule è fuori dubbio, come è attendibile ammettere ch'essi intervengano a pregiudicare certe attività metaboliche dei funghi; ma ancora non si sa con certezza se l'attività fungicida sia da attribuirsi alla molecola integra degli anticrittogamici saggiati, oppure a loro prodotti di decomposizione e parimenti si ignora quale sia il punto d'attacco nella catena delle reazioni che si succedono nel processo metabolico.

Per quanto riguarda il meccanismo d'azione degli etilen-bis-ditiocarbamati, dei quali lo Zineb è il rappresentante più usato, possiamo riferire le teorie degli studiosi olandesi (Klopping e Van Der Kerk, 1951 e 1952; Sijpesteyn e Van Der Kerk, 1954; Van Der Kerk, 1956) e di quelli di lingua inglese (Ludwig e Thorn 1953, 1954; Ludwig, Thorn e Miller, 1954; Ludwig, Thorn e Unwin, 1955). Queste teorie, inizialmente discordi, poichè basavano l'azione antifungina degli etilen-bis-ditiocarbamati l'una sulla loro trasformazione nei corrispondenti isotiocianati e l'altra sulla produzione di monosolfuro etilentiuramico (E T M) e del suo polimero (poli-E T M), sono state conciliate dalle successive ricerche di Sijpesteyn e Van Der Kerk (1954 e 1956) che, riconfermando la possibilità di formazione del monosolfuro etilentiuramico dagli etilenbis-ditiocarbamati, hanno suggerito l'ipotesi, accertata poi da Ludwig, Thorn e Unwin (1955), della conversione finale del monosolfuro etilentiuramico in isotiocianato. Sarebbero dunque gli isotiocianati che, combinandosi con i radicali —SH dei sistemi enzimatici della cellula fungina e inattivandoli, causerebbero la mancata germinazione delle spore. Che gli etilen-bis-ditiocarbamati agissero a livello enzimatico era già stato messo in evidenza da Owen (1953) su amilasi, catalasi e polifenolossidasi. Orsenigo e Fontana (1958) hanno riconfermato l'azione inibente sulla polifenolossidasi manifestantesi, nei funghi Demaziacei, con la decolorazione del micelio.

Meno controversa è la questione relativa al meccanismo biotossico della Ossichinolina solfato. L'efficacia antigerminativa di questa sostanza sarebbe dovuta alla proprietà, da essa posseduta, di compor-

tarsi quale agente di chelazione e di sottrarre, pertanto, all'economia della cellula fungina, quei metalli che le sono indispensabili (ZENTMYER, 1943 e 1944). Le modalità di chelazione della ossichinolina sono riportate anche da HORSFALL (1956), il quale conferma come tale processo chimico possa, a ragione, essere considerato un importante meccanismo di fungitossicità.

Più scarse sono le notizie relative al meccanismo d'azione fungicida del Phaltan. Per analogia della formula chimica, possiamo riferire e considerare valide le notizie riguardanti il Captano (N-metil-tio-tetraidroftalimide). Secondo KITTLESON (1952), nell'ambito della molecola ftalimidica, il gruppo funzionale responsabile dell'attività antifungina sarebbe: $>$ N-S-CCl_3, mentre secondo HORSFALL e RICH (1953) l'aggruppamento attivo sarebbe: , essendo quello laterale,

precedentemente indicato, importante soprattutto ai fini della penetrazione del fungicida nella cellula stessa. Più recentemente LUCKENS e SISLER (1958), sulla scorta di esperienze che hanno permesso loro di individuare, dalla decomposizione degli anticrittogamici ftalimidici, la formazione di tiofosgene, hanno suggerito che la tossicità di tali composti sia dovuta alla combinazione del tiofosgene con i gruppi solfidrilici, aminici, ossidrilici e possibilmente carbossilici delle cellule fungine. Lo scorso anno (OWENS e BLAAK, 1960) è stata dimostrata l'inattivazione, da parte dei composti ftalimidici, di un importante coenzima: il Coenzima A. Ciò starebbe a indicare un'interferenza di tali composti nel ciclo di KREBS, con conseguente blocco di quella catena di reazioni metaboliche che presiede alla sintesi del citrato dall'acetato secondo lo schema:

Acetato + ATP + MG^{++} $\rightarrow$ Acetil-adenilato + HOP_2O_6 (ione $^{---}$ dell'acido pirofosforico)

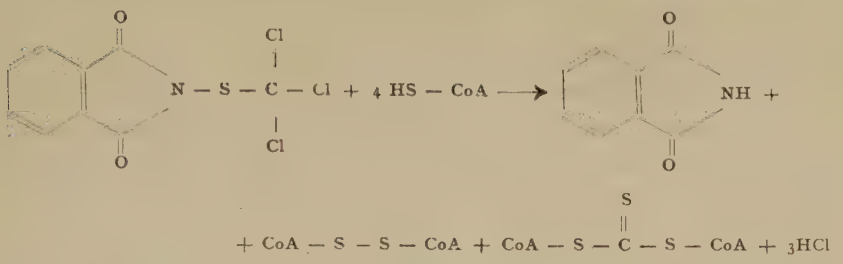
acetil-CoA-chinasi

Acetil-adenilato + CoA $\longrightarrow$ Acetil-CoA + AMP

citrogenasi

Acetil-CoA + Ossal-acetato $\longrightarrow$ Citrato + CoA

La reazione tra Phaltan e CoA può essere così rappresentata:



Tale reazione è reversibile per aggiunta di glutatione, di cisteina e di altri composti contenenti gruppi solfidrilici. Ciò fa pensare che l'azione tossica sia dovuta non solo alla inattivazione del coenzima A, ma anche a quella di altri coenzimi, di enzimi solfidrilici e, comunque, di composti tiolici funzionali nelle reazioni metaboliche.

Nonostante le incertezze suggeriteci dalle notizie scarse e frammentarie sull'argomento, possiamo tuttavia avanzare l'ipotesi che tutti e tre gli anticrittogamici saggiati (Zineb, Phaltan e Ossichinolina solfato) agiscano a livello dei sistemi enzimatici della cellula fungina, sia pure con meccanismo diverso per la diversa formula che li definisce chimicamente. Con buona probabilità nella reazione o nelle reazioni biochimiche evocate, entrano i metalli che costituiscono i coenzimi di alcuni sistemi enzimatici, oppure i metalli che di altri sistemi enzimatici condizionano l'attività. Sia nella prima che nella seconda evenienza, sarebbe dunque l'esclusione funzionale di questi metalli indispensabili alla cellula fungina a pregiudicarne le capacità vitali. Nel caso dei composti ftalimidici, l'inattivazione del CoA è già condizione sufficiente a giustificare, almeno in parte, il meccanismo dell'azione di questi anticrittogamici.

L'attivazione reciproca del Phaltan e dello Zineb in mescolanza potrebbe spiegarsi con la formazione di un prodotto di reazione a più elevata attività fungicida, oppure come conseguenza di due meccanismi d'azione diversi, perchè rivolti a sistemi enzimatici diversi, e successivi nel tempo, dimodocchè l'azione dell'uno condizionerebbe ed esalterebbe l'azione dell'altro, col risultato finale di una potenzializzazione.

Per quanto si riferisce alle miscele Phaltan + Zineb + Ossichinolina, avallati dalla sperimentata attitudine antagonista della Ossichinolina, si può proporre che la diminuzione dell'efficacia antigermina-

tiva dimostrata dalle mescolanze dei tre prodotti sia da attribuirsi alla formazione di composti di chelazione, che impegnano i metalli di quei sistemi enzimatici i quali potrebbero, altrimenti, essere interessati all'azione delle mescolanze suddette.

Non si può mettere in conto la chelazione dello zinco dell'etilen-bis-ditiocarbamato, poichè è già stato dimostrato (Orsenigo e Fontana, 1958) che tale metallo, di per sè, non esplica alcuna ragguardevole azione fungicida.

Queste conclusioni sono, inevitabilmente, vaghe: s'è mal noto o controverso il meccanismo d'azione dei singoli anticrittogamici, ancor più difficile da spiegarsi è l'azione combinata di due o più anticrittogamici. Infatti, nè gli Autori citati da Corte e Grandi (1958), nè altri, quali Heuberger e coll. (1956), Borzini, Cosmo o Govi (1957), occupandosi delle mescolanze dei vari fungicidi (Captano + Zineb; Zineb + Caratano; Captano + Caratano; Captano + S) si sono pronunciati sul loro possibile meccanismo d'azione, limitandosi a constatarne unicamente gli effetti di sinergia.

RIASSUNTO

Secondo il metodo adottato nei nostri laboratori, l'efficacia antigerminativa su conidi dei funghi-teste da noi usualmente impiegati (*Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp.), è stata studiata l'efficacia della miscela Zineb + Phaltan, di ognuno di questi composti con solfato di ossichinolina e della miscela tripla.

Zineb + Phaltan sono sinergici, con il massimo effetto delle proporzioni relative 12/18 e 21/9. L'aggiunta di ossichinolina ad ognuno dei due composti abbassa l'attività fungicida.

Aggiungendo ossichinolina alla miscela Zineb + Phaltan si ha sinergismo od antagonismo a seconda delle proporzioni relative e del fungo teste, ma, di regola, l'effetto è antagonistico.

Si è aggiunta qualche osservazione in rapporto ai presunti meccanismi d'azione.

SUMMARY

The efficacy on the germination of conidia of the test-fungi *Stemphylium sarcinaeforme* and *Macrosporium* sp. by three fungicides has been studied, using the slide method according our standard.

Zineb + Phaltan are synergistic (maximum efficacy at the dosages 12/18 and 21/9). Adding to each one hydroxyquinoline sulphate, the efficacy is depressed The addition of hydroxyquinoline sulphate to the mixture Zineb+Phaltan is synergistic

or antagonistic according the relative proportion and the test-fungus. As a rule, the effect is antagonistic.

A few observations on the presumed mechanisms of fungicidal action are added.

Istituto Botanico e Laboratorio Crittogamico, Università di Pavia.

LETTERATURA CITATA

BERTOSSI F. (1957) - Tavole per il calcolo delle significatività delle differenze tra due medie o tra due percentuali, secondo Davies. *Notiziario Malattie Piante, 40-41* (N. S. *19-20*), 189-193.

BORZINI G. (1957) - Efficacia pratica degli anticrittogamici acuprici. Primi risultati di esperienze con preparati acuprici in viticultura, effettuate in Piemonte nel 1956. *Ibidem*, 35-37.

CIFERRI R. e BALDACCI E. (1944) - Sull'azione antigerminativa ed antiperonosporica potenzializzata dei sali di zinco e rame. *Atti Ist. Bot. Univ. Lab. Critt. Pavia*, Serie 5, *5*, 59-80.

CIFERRI R. e CAVALLI L. (1943) - Valutazione della tossicità con il metodo della retta d'azione secondo Prigge e Schaefer. *Ibidem, 1*, 178-202.

CORTE A. e GRANDI L. (1958) - Attività fungicida di anticrittogamici associati in prove di laboratorio. *Notiziario Malattie Piante, 43-44* (N. S. *22-23*), 1-40.

COSMO I. (1957) - Efficacia antiperonosporica di anticrittogamici acuprici. *Ibidem, 40-41* (N. S. *19-20*), 48-49.

GOVI G. (1957) - Efficacie antiticchiolatura di alcuni prodotti acuprici in confronto con la Poltiglia Bordolese. *Ibidem*, 90-117.

HEUBERGER J. W., COMEGYS W. R. e ROMANKO R. R. (1956) - Captan and Zineb, used alone, in alternation and in combination, and the control of apple diseases. *Plant Dis. Reporter*, **40**, 466-477.

HORSFALL J. G. (1956) - Principles of Fungicidal action - Waltham. *Chronica Botanica Company*, 124-157.

HORSFALL J. G. e RICH S. (1953) - Fungus Killers. *Yale sci. Mag.*, **27**, 12.

KITTLESON A. R. (1952) - A new class of organic fungicides. *Science*, **115**, 84.

KLÖPPING H. L. e VAN DER KERK G. J. M. (1951) - Investigations on organic fungicides - V. Chemical constitution and fungistatic activity of aliphatic bisdithiocarbamates and isothiocyanates - *Rec. trav. chim.*, **70**, 949.

LUCKENS R. e SISLER H. D. (1958) - Chemical reactions involved in the fungitoxicity of Captan. *Phypopath.*, **48**, 235-244.

LUDWIG R. A. e THORN G. D. (1953) - Studies of the breakdown of disodium ethylene bisdithiocarbamate (Nabam). *Plant Dis. Reporter*, **37**, (3), 128-129.

LUDWIG R. A., THORN G. D. e MILLER D. M. (1954) - Studies on the mechanism of fungicidal action of Disodium ethylene bisdithiocarbamate (Nabam). *Canad. Journ. Bot.*, **32**, 48-54.

LUDWIG R. A., THORN G. D. e UNWIN C. H. (1955) - Studies on the mechanism of fungicidal action of metallic ethylen-bisdithiocarbamates. *Canad. Journ. Bot.*, **33**, 42-59.

ORSENIGO M. e FONTANA P. (1958) - Influenza di alcuni derivati dell'acido ditiocarbamico sulla biologia di diversi funghi. *Ann. Fac. Agr. Univ. Catt. Sacro Cuore*, Serie 6, **69**, 148-189.

OWENS R. G. (1953) - Studies on the nature of fungicidal action. I. Inhibition of sulphydril -, amino -, iron - and copper - dependent enzymes « in vitro » by fungicides and related compounds. *Centr. Boyce Thompson Inst.*, **17**, 221-242.

OWENS R. G. e BLAAK G. (1960) - Site of action of Captan and Dichlone in the pathway between acetate and citrate in fungus spores. *Contribs. Boyce Thompson Inst.*, **20**, 459.474.

SCARDAVI A. (1960) - Efficacia antigerminativa di anticrittogamici organici su conidi di Dematiaceae quali « testi » per tossicometria. *Atti Ist. Bot. Univ. Pavia*, Serie 5, **18**, 282-309.

SIJPESTEYN K. A. e VAN DER KERK G.J.M. (1954) - Investigations on organic Fungicides - VIII. The biochemical mode of action of bisdithiocarbamates and diisothiocyanates. *Bioch. Bioph. Acta*, **13**, 545-552.

THORN G. D. e LUDWIG R. A. (1954) - The aeration products of disodium ethylene bisdithiocarbamate. *Canad. Journ. Chem.*, **32**, 872.879.

VAN DER KERK G. J. M. (1956) - The present state of fungicide research. *Mededelingen van de Landbouwhogeschool en de opzoekingsstations van de Staat te Gent*, **21**, (3), 305-339.

VAN DER KERK G. J. M. e KLÖPPING H. L. (1952) - Investigations on organic fungicides - VII. Further considerations regarding the relations between chemical structure and antifungal action of dithiocarbamate and bisdithiocarbamate derivatives - *Rec. trav. chim.*, **71**, 1179.

ZENTMYER G. A. (1943) - Mechanism of action of 8.hydroxyquinoline. *Phytopath.*, **33**, 1121.

ZENTMYER G. A. (1944) - Inhibition of metal catalysis as a fungistatic mechanism. *Science*, **100**, 294-295.

MODIFICAZIONI DEL POTERE ANTIFUNGINO DEI FORMULATI A BASE DI ZINEB DOPO DUE A SEI ANNI D'IMMAGAZZINAMENTO

R. CIFERRI, A. SCARDAVI e P. TRIVELLI RICCI

La presente ricerca è stata suggerita dal susseguirsi di contrasti circa il contenuto in principio attivo dello Zineb (etilenbisditiocarbamato di zinco) dopo varî tempi d'immagazzinamento quale rilevato dal metodo CLARKE d'analisi, e la sua reale efficacia antifungina.

Le oscillazioni in contenuto percentuale di principio attivo rispetto al contenuto al momento della preparazione del formulato commerciale possono variare talvolta in più, più spesso in meno. In quest'ultimo caso, a norma delle vigenti disposizioni della legge sulla repressione delle frodi, gli Uffici addetti alla vigilanza possono incolparne le ditte fabbricanti o rivenditrici dello Zineb.

Il metodo d'analisi di CLARKE è stato adottato universalmente per la determinazione del contenuto in etilenbisditiocarbamato di zinco e si basa sul dosaggio del solfuro di carbonio che evolve sotto certe condizioni(1).

Avendo durante varî anni accumulati numerosi campioni di Zineb di differenti provenienze e a diverso titolo iniziale, ci è parso opportuno procedere alla loro analisi chimica e, nello stesso tempo, alle prove di attività antifungina in laboratorio sui soliti funghi-teste in comparazione con quelle che si eseguirono sui campioni freschi.

METODI DI LAVORO

I campioni studiati, in numero di trentaquattro, avevano un tempo di conservazione, in una stanza di deposito di antiparassitari del nostro Istituto, variabile da un minimo di due anni ad un massimo di sei anni al momento dell'analisi.

(1) In Italia questo metodo è raccomandato dalle competenti Autorità ma non è ufficiale, non essendo stato incluso nella legislazione sui metodi d'analisi degli antiparassitari agricoli. Questa carenza legislativa può avere il suo peso nelle eventuali vertenze legali che potrebbero seguirne.

La stanza di conservazione è un semi-interrato piuttosto umido, ove la temperatura oscilla circa da 10-12°C. d'inverno ai 20-25°C. in estate. Purtroppo non si è pensato a determinare con esattezza l'ampiezza di oscillazione di temperatura e di umidità durante il periodo suddetto, né, eventualmente, a modificarlo con artifici.

Il contenuto in principio attivo è quello dichiarato dalle Ditte che hanno posto in commercio i relativi formulati, ed ha variato tra un minimo del 65 percento ad un massimo del 90-94 percento.

All'atto della recezione dei campioni non si effettuarono dosaggi chimici, ma si eseguirono prove di attività biologica col metodo Horsfall da noi adottato con qualche modificazione, basato sulla germinazione dei conidi dei due funghi-teste (*Stemphylium sarcinaeforme* e *Macrosporium* sp.). Tale metodo è stato da noi descritto ripetutamente; all'uopo rimandiamo alle pubblicazioni di Corte e Grandi, 1958 (1) e a quella di una di noi (2).

A partire dalla metà dello scorso anno 1960, i saggi biologici sono stati ripetuti con gli stessi funghi-teste e la stessa modalità di lavoro e le DL_{50} e le DL_{95} odierne sono state comparate con quelle ottenute allorquando i campioni erano freschi. Naturalmente, ai dati grezzi sono state apportate le stesse correzioni, prima di tracciarne la retta d'azione su carta di probabilità.

Nel contempo, gli stessi campioni sono stati analizzati col metodo di Clarke, allo scopo di comparare il titolo dichiarato all'atto del prelievo o della consegna dei campioni con quello odierno.

Il metodo di Clarke è noto. Esso si realizza per mezzo di una apparecchiatura che consiste, principalmente, di un palloncino, di un gorgogliatore refrigerato e di due assorbitori collegati da un ponte di vetro. Le modalità di esecuzione da noi adottate, sono le seguenti (3). Nel palloncino dell'apparecchio si pesano, con assoluta precisione, da g. 0,5 a g. 1 del campione da analizzare. Nel primo assorbitore si pongono 25 ml. di una soluzione di acetato basico di Pb all'1 percento e nel secondo

(1) Corte A. e L. Grandi (1958) - Attività fungicida di anticrittogamici associati in prove di laboratorio. - « Notiziario Malattie Piante », N. 43-44, pagg. 1 - 40.

(2) Scardavi A. (1960) - Efficacia antigerminativa di anticrittogamici organici su conidi di Dematiaceae quali « testi » per tossicometria. - « Atti Ist. Bot. Lab. Critt. Univ. Pavia », Serie V, vol. XVIII, pagg. 282 - 309.

(3) Ringraziamo il Prof. P. Fontana degli Istituti di Chimica delle Università di Bologna e Milano - Piacenza per i chiarimenti che avemmo a suo tempo.

assorbitore un'eguale quantità di soluzione di potassa metanolica 2 N. L'aggiunta, nel palloncino contenente il campione da saggiare, di 50 ml. di acido solforico 1,1 N opportunamente riscaldato, e l'ebollizione mantenuta da una moderatissima fiamma di Bunsen, determinano l'evoluzione del CS_2 e dell'H_2S, il primo essendo fissato dalla potassa metanolica con formazione di xantogenato di potassio ed il secondo dall'acetato di piombo formando solfuro di piombo. Al termine di tale evoluzione, che si conclude entro 20 - 30 minuti circa, il liquido contenuto nel secondo assorbitore si neutralizza con acido acetico, indicatore fenolftaleina, si diluisce con acqua e si titola con soluzione di I_2 N/10, indicatore salda d'amido.

RISULTATI CONSEGUITI

Per brevità, li riportiamo in forma tabulare nella Tabella I.

Si noti che le DL_{50} e le DL_{95} ottenute inizialmente furono eseguite usando l'uno o l'altro dei due funghi-teste, ma più spesso il *Macrosporium* sp., maggiormente sensibile dello *Stemphylium sarcinaeforme* all'attività antifungina dello Zineb, onde delle DL_{50} e DL_{95} odierne si è calcolata anche la media tra le attività sui due funghi-teste (dati tra parentesi). Delle coppie di dati per ogni campione, il primo è quello riscontrato sul *Macrosporium* sp. ed il secondo quello riscontrato sullo *Stemphylium sarcinaeforme*.

TAB. I

Età di conservazione, titolo iniziale e titolo odierno, LD_{50} e LD_{95} iniziali ed odierne degli Zineb.

N° del campione	Età (1)	Titolo iniziale dichiarato (2)	Titolo attuale riscontrato (3)	Punti cardinali ottenuti inizialmente (4)		Punti cardinali attuali	
				DL_{50} p.p.m.	DL_{95} p.p.m.	DL_{50} p.p.m.	DL_{95} p.p.m.
1	3 anni	80 %	64.07 %	5	36	(6,1) (7) 4,8 (5) 7,4 (6)	(57) (7) 44 (5) 70 (6)
2	»	»	63,27 %	6,5	40	(5) 4 6	(43) 36 50
3	»	»	61,44 %	9,2	57	(6) 5 7	(60) 50 70
4	»	»	63,11 %	5	40	(12,5) 10 15	(125) 100 150
5	»	»	58,38 %	7,2	45	(15,5) 13 18	(110) 90 130
6	»	»	59,48 %	10	80	(15,5) 13 18	(112,5) 95 130
7	»	»	64.07 %	4,3	35	(15,5) 13 18	(120) 100 140
8	»	»	69,96 %	10	60	(21,5) 14 19	(125) 110 140
9	»	»	63,41 %	16,1	125	(16,5) 15 18	(90) 80 100
10	4 anni	65 %	52,65 %	10	120	(6,5) 8 5	(31,5) 38 25
11	»	»	56,40 %	9,2	112	(1,3) 1,1 1,5	(19,5) 17 22
12	»	»	62.11 %	22	160	(31) 35 27	(165) 180 150
13	»	»	62,03 %	33	260	(12) 15 9	(104) 128 80
14	»	»	63,85 %	29	180	(1,0) 1,2 0,7	(35) 44 26
15	»	»	65.40 %	38	290	(11) 13 9	(95) 110 80
16	3 anni	65 %	62,42 %	6	110	(15,5) 18 13	(80) 90 70
17	»	»	61,57 %	4,6	85	(5,8) 7 4,6	(67) 80 54
18	»	85 %	77,85 %	0,7	13	(0,9) 1,2 0,6	(5,2) 6,8 3,7

(*Continua*)

(Continuazione)

N° del campione	Età	Titolo iniziale dichiarato	Titolo attuale	Punti cardinali all'origine		Punti cardinali attuali	
				DL_{50} p.p.m.	DL_{95} p.p.m.	DL_{50} p.p.m.	DL_{95} p.p.m.
19	3 anni	85 %	58.60 %	1	10	(1,6) 1,3 1,8	(8,5) 7 10
20	4 anni	75 %	60,64 %	37	124	(9,8) 8,5 11	(68) 60 76
21	»	»	65,93 %	18	116	(12) 10 14	(72,2) 60 85
22	»	»	62,05 %	26	120	(13,5) 12 15	(56) 50 62
23	2 anni	65 %	59,96 %	26	115	(7) 4 10	(62) 50 74
24	»	»	64,34 %	17	116	(8,5) 7 10	(85) 70 100
25	»	»	60,87 %	24	125	(9,2) 8 10,5	(70) 60 80
26	3 anni	80 %	50,44 %	8	58	(3,8 3,2 4,4	(20) 16 24
27	»	65 %	40,42 %	9,3	117	(7,2) 5,4 9	(50) 38 62
28	»	65 %	50,93 %	1,6	30	(3,2) 2,8 3,6	(16,5) 14 19
29	»	77 %	55,97 %	8,5	102	(14,5) 18 11	(300) 230 370
30	6 anni	70 %	56,00 %	7,5	105	(22,5) 19 26	(130) 110 150
31	3 anni	70 %	48,91 %	9	110	(4,8) 3,4 6,2	(41) 30 52
32	»	93 %	65.51 %	1,5	12	(4,4) 5 3,4	(20,5) 25 16
33	»	77 %	61,74 %	14	138	(10) 11 9	(72) 80 64
34	»	65 %	43,57 %	8	110	(11,3) 8,5 14	(135) 110 160

(1) Arrotondato all'anno rispetto alla seconda metà del 1960.
(2) Secondo le Ditte che hanno fabbricato e posto in commercio il prodotto.
(3) Analisi col metodo CLARKE.
(4) Con l'uno o con l'altro dei funghi-teste, più spesso col *Macrosporium* sp.
(5) Fungo-teste: *Macrosporium* sp.
(6) Fungo-teste: *Stemphylium sarcinaeforme*.
(7) Media dei dati dei due funghi-teste di cui ai N. 5) e 6).

All'uopo di prospettare più chiaramente i dati rilevati, gli scarti tra le DL_{50} sono stati raggruppati in cinque classi con scarti positivi (minore attività oggi rispetto al passato) e sei classi con scarti negativi (maggiore attività rispetto al passato), col modulo di +5 o di —5. Le DL_{95} sono state suddivise in 19 e 20 classi, pure con scarti positivi e negativi ed un modulo di +10 e di —10.

Nelle tabelle II, III e IV sono riportati i dati di cui in precedenza.

Tab. II

Scarti delle DL_{50} (positivi e negativi)

Classi	Scarti	Campioni N.	Totale
— VI	— 25 → — 29,9	N° 14; 15; 20	= 3
— V	— 20 → — 24,9	N° 13	= 1
— IV	— 15 → — 19,9	N° 23	= 1
— III	— 10 → — 14,9	N° 22; 25	= 2
— II	— 5 → — 9,9	N° 11; 21; 24	= 3
— I	— 0,1 → — 4,9	N° 2; 3; 10; 26; 27; 31; 33;	= 7
+ I	+ 0,1 → + 4,9	N° 1; 9; 17; 18; 19; 28; 32; 34	= 8
+ II	+ 5 → + 9,9	N° 4; 5; 6; 12; 16; 29	= 6
+ III	+ 10 → + 14,9	. . . . .	
+ IV	+ 15 → + 19,9	N° 7; 8	= 2
+ V	+ 20 → + 24,9	N° 30	= 1
		Totale generale	34

Tab. III

Scarti delle DL_{95} (positivi)

Classi	Scarti	Campioni N.	Totale
+ I	0,1 → 9,9	N° 2; 3; 12; 32	= 4
+ II	10 → 19,9		
+ III	20 → 29,9	N° 1; 30; 34	= 3
+ IV	30 → 39,9	N° 6	= 1
+ VII	60 → 69,9	N° 5; 8	= 2
+ IX	80 → 89,9	N° 4; 7	= 2
+ XIX	190 → 199,9	N° 29	= 1
		Totale generale	13

Tab. IV

Scarti delle DL_{95} (negativi)

Classi	Scarti	Campioni N.	Totale
— XX	— 190 → — 199,9	N° 15	= 1
— XIX	— 180 → — 189,9		
— XVIII	— 170 → — 179,9		
— XVII	— 160 → — 169,9		
— XVI	— 150 → — 159,9	N° 13	= 1
— XV	— 140 → — 149,9	N° 14	= 1
— XIV	— 130 → — 139,9		
— XIII	— 120 → — 129,9		
— XII	— 110 → — 119,9		
— XI	— 100 → — 109,9		
— X	— 90 → — 99,9	N° 11	= 1
— IX	— 80 → — 89,9	N° 10	= 1
— VIII	— 70 → — 79,9		
— VII	— 60 → — 69,9	N° 22; 27; 31; 33	= 4
— VI	— 50 → — 59,9	N° 20; 23; 25	= 3
— V	— 40 → — 49,9	N° 21	= 1
— IV	— 30 → — 39,9	N° 9; 16; 24; 26	= 4
— III	— 20 → — 29,9		
— II	— 10 → — 19,9	N° 17; 28	= 2
— I	— 0,1 → — 9,9	N° 18; 19	= 2
		Totale generale	21

Questi dati possono ulteriormente riassumersi nella Tabella V.

TAB. V

DL_{50}		Campioni N.	Totale
3 anni	scarti positivi	N° 1; 9; 17; 18; 19; 28 32; 34; 4; 5; 6; 29; 7; 8	= 14
	scarti negativi	N° 2; 3; 26; 27; 31; 33	= 6
4 anni	scarti positivi	N° 12; 16	= 2
	scarti negativi	N° 10; 11; 21; 22; 13 14; 15; 20	= 8
2 anni	scarti positivi		
	scarti negativi	N° 24; 25; 23	= 3
6 anni	scarti positivi	N° 30	= 1
	scarti negativi		
		Totale generale	34

DL_{95}		Campioni N.	Totale
3 anni	scarti positivi	N° 2; 3; 32; 1; 34; 6; 5 8; 4; 7; 29	= 11
	scarti negativi	N° 27; 31; 33; 9; 16; 26 17; 28; 18; 19	= 10
4 anni	scarti positivi	N° 12	= 1
	scarti negativi	N° 15; 13; 14; 10; 11; 22 20; 21	= 8
2 anni	scarti positivi		
	scarti negativi	N° 23; 25; 24	= 3
6 anni	scarti positivi	N° 30	= 1
	scarti negativi		
		Totale generale	34

Un analogo procedimento è stato seguito per la comparazione della degradazione del titolo col metodo d'analisi secondo Clarke. Sono state considerate 6 classi con scarti percentuali da 1% a 30% e un modulo del 5%, tutti gli scarti essendo negativi (cioè si è sempre avuta una degradazione all'analisi chimica secondo il metodo di Clarke).

Si sono pertanto stabilite le seguenti classi:

Tab. VI

1°	da	— 1%	a	— 5%
2°	da	— 6%	a	— 10%
3°	da	— 11%	a	— 15%
4°	da	— 16%	a	— 20%
5°	da	— 21%	a	— 25%
6°	da	— 26%	a	— 30%

I dati di cui in precedenza sono riassunti nelle Tabelle VII, VIII, IX, X, XI eXII.

Tab. VII

TITOLO 65 %

N° del Campione	Età	Titolo attuale	Classe
10	4 anni	52,65 %	III
11	»	56,40 %	II
12	»	62,11 %	I
13	»	62,03 %	I
14	»	63,85 %	I
15	»	65,40 %	-
16	3 anni	62,42 %	I
17	»	61,57 %	I
19	»	58,60 %	II
23	2 anni	59,96 %	II
24	»	64,34 %	I
25	»	60,87 %	I
27	3 anni	40,42 %	V
28	»	50,93 %	III
34	»	43,57 %	V

Tab. VIII

TITOLO 70 %

N° del Campione	Età	Titolo attuale	Classe
30	6 anni	56,00 %	III
31	3 anni	48,91 %	IV

Tab. IX

TITOLO 75-79%

N° del Campione	Età	Titolo iniziale	Titolo attuale	Classe
20	4 anni	75 %	60,44 %	III
21	»	75 %	65,93 %	II
22	»	75 %	62,05 %	III
29	3 anni	77 %	55,97 %	IV
34	»	77 %	61,74 %	III

Tab. X

TITOLO 80-84%

N° del Campione	Età	Titolo iniziale	Titolo attuale	Classe
26	3 anni	80 %	50,44 %	VI
1	»	80 %	64,07 %	IV
2	»	80 %	63,27 %	IV
3	»	80 %	61,44 %	IV
4	»	80 %	63,11 %	IV
5	»	80 %	58,38 %	V
6	»	80 %	59,48 %	V
7	»	80 %	64,07 %	IV
8	»	80 %	69,96 %	II
9	»	80 %	63,41 %	IV

Tab. XI

TITOLO 85-89%

N° del Campione	Età	Titolo iniziale	Titolo attuale	Classe
18	3 anni	85 %	77,95 %	II

Tab. XII

TITOLO 90-94%

N° del Campione	Età	Titolo iniziale	Titolo attuale	Classe
32	3 anni	93 %	65,51 %	V

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In merito agli scarti della DL_{50} alle prove odierne rispetto ai saggi effettuati al momento del ricevimento dei campioni, una metà esatta dei campioni di Zineb ha aumentato la propria attività fungicida e fungistatica, e l'altra metà l'ha diminuita.

I massimi accentramenti in incremento e in diminuzione si hanno attorno ai valori minori, e la frequenza decresce con l'aumentare degli scarti. Vi è però un'eccezione per tre campioni, che hanno fortemente aumentato l'attività anticrittogamica.

Per quanto concerne la DL_{95}, alle prove biologiche odierne rispetto quelle effettuate al momento del ricevimento dei campioni, ventun saggi di Zineb hanno aumentato l'attività anticrittogamica e tredici l'hanno diminuita. Le distribuzioni degli incrementi e delle diminuzioni sono irregolari. Il maggiore accentramento degli incrementi di attività si ha nelle categorie di efficacia più modesta (da 0,1 a 9,9 p.p.m. di scarto),

ma si giunge fino ad un incremento enorme (da 190 a 199,9 p.p.m.). Per quanto si riferisce ai decrementi degli scarti, essi sono generalmente assai più bassi degli incrementi, e la distribuzione è irregolare, accentrandosi da 0,1 a 89,9 p.p.m. Un solo campione mostra una diminuzione di attività da 190 a 199,9 p.p.m.

Per quanto concerne i rapporti tra lunghezza del periodo di conservazione e incremento o decremento dell'attività, rispetto alla DL_{50} i maggiori scarti si hanno a maggior lunghezza dal periodo di conservazione e altrettanto si ha per la DL_{95}, come era logico attendersi. I campioni più vecchi (sei anni di età) hanno diminuito l'attività biologica, ma tutti gli altri campioni di quattro anni l'hanno aumentata. Sembrerebbe vi fosse una soglia limite di tempo, oltre la quale l'attività anticrittogamica dello Zineb declina; ma per essere certi di una constatazione del genere, occorrerebbero dei campioni aventi cinque anni di conservazione ed un maggior numero di campioni di sei anni.

Per quanto si riferisce alla degradazione del titolo, valutata col metodo di CLARKE, essa è apparsa, con qualche eccezione, tanto maggiore quanto più elevato era il titolo iniziale e questo indipendentemente dall'età di due-sei anni.

CONCLUSIONI GENERALI

La prima fondamentale conclusione è che il metodo CLARKE di analisi dell'etilenbisditiocarbamato di zinco non riflette l'attività fungicida e fungistica di questo composto, se l'analisi viene effettuata su campioni conservati per un tempo variabile da due a sei anni.

Considerando la DL_{95}, si può avere un decremento o un aumento, ma l'incremento di attività col passare del tempo è di una frequenza poco meno che doppia del decremento. Ciò vale tanto per il fungo-teste *Stemphylium sarcinaeforme*, che per il fungo-teste *Macrosporium* sp., in quanto i dati si riferiscono alla media. Però, in linea generale lo *Stemphylium sarcinaeforme* è meno sensibile del *Macrosporium* sp., con pochissime eccezioni e come già si era segnalato (SCARDAVI, 1960).

In linea generale, a maggiore durata del periodo di conservazione si hanno i maggiori scarti di attività biologica, almeno sino al limite dei quattro anni. Probabilmente dati più esaurienti si sarebbero avuti se fossero state note le condizioni ambientali di conservazione dei campioni, che sono però state le stesse.

La conclusione finale è che agli effetti dell'efficacia anticrittogamica dei formulati commerciali di Zineb, l'analisi chimica con il metodo CLARKE non è indicativa di tale efficacia, in quanto il prodotto può rivelare — e in generale rivela — un divario tra il titolo in etilenbisditiocarbamato di zinco e l'attività antifungina, tanto maggiore quanto più lunga è stata la durata dell'immagazzinamento, per lo meno nel limite dei quattro anni di conservazione.

Evidentemente al metodo d'analisi sfugge una parte almeno dei prodotti di decomposizione o di trasformazione dell'etilenbisditiocarbamato di zinco, che non danno origine a solfuro di carbonio, e che, ciononostante, sono biologicamente attivi, cioè dotati d'attività antifungina. Una seconda ipotesi si potrebbe avere nella possibile certezza, nel prodotto tecnico, di composti diversi dall'etilenbisditiocarbamato di zinco e non biologicamente attivi, ma che, dando origine a solfuro di carbonio, influenzerebbero l'esito dell'analisi chimica, tali prodotti secondari essendo più labili dell'etilenbisditiocarbamato di zinco. Ma questa ipotesi pare meno probabile della precedente.

Purtroppo le scarse e controverse conoscenze sulle vie di degradazione del principio chimico attivo dello Zineb, [per un riassunto si veda una nostra pubblicazione (1)], non permettono altre considerazioni.

Istituto Botanico e Laboratorio Crittogamico dell'Università di Pavia.

RIASSUNTO

Sono stati saggiati trentaquattro campioni di Zineb, a contenuto in principio attivo variabile dal 65% al 90-94%, dopo due a sei anni di immagazzinamento, sia col metodo chimico di Clarke che col metodo biologico di Horsfall.

I dati conseguiti col metodo di dosaggio chimico attestano una diminuzione del titolo, tanto maggiore quanto più elevato era il titolo iniziale e indipendente dal periodo d'immagazzinamento.

Al contrario, i dati forniti dai saggi biologici dell'azione antifungina, consentono di affermare che l'attività fungistatica e fungicida più spesso aumenta col tempo d'immagazzinamento, per lo meno nei limiti imposti dalle condizioni sperimentali, più raramente diminuisce.

Il titolo di etilenbisditiocarbamato di zinco quale risulta dalle analisi chimiche col metodo Clarke, in prodotti immagazzinati durante almeno due anni, non corrisponde dunque all'attività antifungina reale del formulato commerciale.

(1) SCARDAVI A. (1961) - Sull'efficacia anticrittogamica di alcune miscele di fungicidi organici in prove di laboratorio. « Notiz. Mal. Piante » (questo stesso fascicolo).

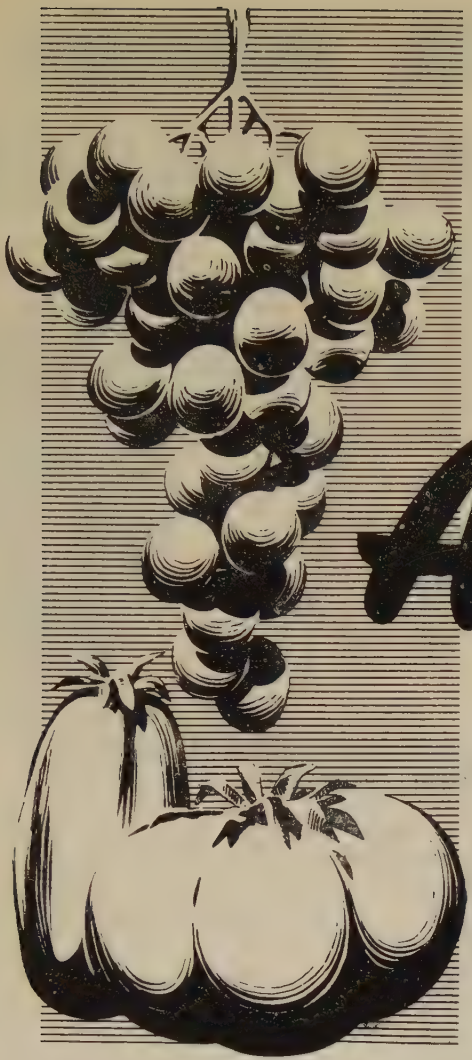
SUMMARY

Thirty-four samples of commercial Zineb, containing from 65% to 90% of ethylen-bis-dithiocarbamate of zinc, were analyzed after 2 to 6 years of storage. The results obtained with the Clarke chemical method of analysis were compared with the biological results with Horsfall's method (spore germination-test using *Stemphylium sarcinaeforme* and *Macrosporium* sp.).

The chemical dosage revealed a lesser content of ethylen-bis-dithiocarbamate of zinc, as greater as longer the duration of the storage, almost indipendently from the initial content.

At the contrary, the biological test revealed a frequent increase (rarely a decrease) of the fungicidal or fungistatic property. The Clarke method of analysis, then, is unraliable if the commercial Zineb has been stored at least for two years.

145 SERVIZIO PUBBLICITÀ MONTECATINI



contro
la
peronospora
della vite
del pomodoro
della
patata

Aspor

acuprico puro
a base di Zineb

contro l'oidio
della vite

ZOLFI VENTILATI TREZZA E ALBANI
ZOLFO COLLOIDALE MONTECATINI

MONTECATINI
MILANO

MONTECATINI

Società Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica

TICCHIOLATURA, RUGGINE E PERONOSPORA DEBELLATE

L'uso del **DITHANE Z-78** previene la Peronospora, la Ticchiolatura e la Ruggine, cura le piante ammalate, rendendole sane e rigogliose.

DITHANE Z-78*, frutto di lunghi anni di studi e di esperienze, è una polvere perfettamente solubile in acqua, così da consentire l'irrorazione omogenea delle piante e dei fiori.

La grande Casa Rohm & Haas, produttrice del **DITHANE Z-78**, *vi offre inoltre:*

DITHANE BLEU* - specialmente indicato per la viticoltura.

DITHANE M-22* - l'anticrittogamico particolarmente adatto per combattere le malattie del pomodoro e della patata.

KARATHANE* - l'unico antioidico in grado di prevenire e curare efficacemente il Malbianco.

KELTHANE* - l'acaricida selettivo, atossico, di rapida e totale azione, di lunghissima persistenza e di grande economia.

DITHANE* Z-78

* Marchio registrato

il primo fungicida organico del mondo

FILITAL INDUSTRIE CHIMICHE S.p.A. - P.za Velasca, 5 - Milano - *Tel. 890.025; 890.100; 890.120*

FILIALE DELLA ROHM & HAAS - FILADELFIA - U.S.A.

Contro
tutti i parassiti
di tutte
le colture

SPECIALITA'
AGRICOLE

Ravit

INSETTICIDI - ANTICRITTOGAMICI - ERBICIDI

RAVIT Via Mercantini N. 5 - **TORINO**

Cerealicultori

Per difendere le Vostre culture
Per aumentare la produzione

AGROXONE

Diserbante selettivo ormonico a base di

"METHOXONE„

Con **AGROXONE:**

- Aumento di produzione
- Risparmio di tempo, di fatica e di concimi
- Facilità di mietitura

e principalmente

Sicurezza assoluta di non arrecare danno al frumento.
Con AGROXONE: diminuzione dei costi di produzione.

SOLPLANT S. p. A. – MILANO
VIA BORROMEI, 1 B/8
Cas. Post. 1895

Contro PERONOSPORA e OIDIO della vite

CUPROTHEX

RAME SINERGIZZATO

B.P.D.

SULFOSOL

B.P.D.

portano al massimo la resa dei vostri vigneti

CUPROTHEX
contro Peronospora

SULFOSOL
contro Oidio

BOMBRINI PARODI-DELFINO

Per informazioni rivolgersi all' Ufficio Tecnico Agrario della:
BOMBRINI PARODI-DELFINO - Roma - Via Lombardia, 31 - Tel. 46.80

contro il

RAGNO ROSSO

Acaricida **selettivo** col più lungo **effetto, non velenoso** per l'uomo e gli animali domestici.

I. F. AMONN S. p. A. - Reparto Agricoltura - BOLZANO

MANUALI S. I. F.

N. 1 - Belloni V. G., *Repertorio di fitofarmaci e guida alla lotta antiparassitaria.* (Esaurito).

N. 2 - Pignatti S. e Montemartini A., *Dizionarietto poliglotta dei nomi delle malerbe.* 1959. - L. 1.000.

N. 3 - Zanardi D., *Repertorio degli antiparassitari agricoli registrati in Italia.* 1959. - L. 3.500.

N. 4 - Ciferri R. e Pignatti S., *La facile identificazione delle erbe infestanti d'Italia.* 1960. - L. 1.500.

N. 5 - Autori vari, *Biometria applicata alle malattie delle piante coltivate.* 1961. - L. 2.000.

N. 6 - Cira, *Il diserbo dei canali.* 1961. - L. 500.

N. 7 - Cira, *La lotta contro topi e ratti.* 1961. - L. 1.500.

N. 8 - Ciferri R. e Camera C., *Vocabolario poliglotta di malattie e parassiti delle piante agrarie.* (In preparazione).

(Sconto del 10 % ai soci della S.I.F.)

Altre pubblicazioni S. I. F.

Ciferri R., *Guida dei prodotti chimici impiegati come antiparassitari agricoli.* (In continuazione. Pubblicate n. 352 voci, con il che la guida è completa. Seguiranno annualmente le voci aggiuntive e le eventuali nuove edizioni di voci precedentemente edite. Prezzo delle voci e dei classificatori su richiesta).

——, *Indice generale dei foscicoli N. 1 - 50 del « Notiziario sulle Malattie delle Piante ».* - L. 1.000.

——, *Carta della campatibilità per gli insetticidi e gli anticrittogamici.* - L. 500.

——, *Indice della « Guida dei prodotti chimici impiegati come antiparassitari agricoli ».* 1959. Edizioni brochure L. 1.000. Edizione a fogli mobili L. 2.000. Due classificatori per detta L. 1.000. (Sconto del 10 % ai soci della S.I.F. per la sola edizione in brochure).

S. I. A. P. A.

rivenditori: consorzi agrari provinciali

PRODOTTI ANTIPARASSITARI PER L'AGRICOLTURA

Per informazioni e notizie rivolgersi alla S. I. A. P. A.

ROMA – Via Yser, 16 – **ROMA**